

**Production of polymers useful in contact adhesives comprises reacting a terminal functional group on a poly(meth)acrylate with a terminal functional group on another compound**

**Publication number:** DE10157695

**Publication date:** 2003-06-05

**Inventor:** HUSEMANN MARC (DE); ZOELLNER STEPHAN (DE)

**Applicant:** TESA AG (DE)

**Classification:**

**- International:** C08F8/00; C08F291/00; C08F293/00; C08G18/62;  
C08G81/02; C09J133/04; C09J133/08; C09J175/04;  
C08F8/00; C08F291/00; C08F293/00; C08G18/00;  
C08G81/00; C09J133/04; C09J133/06; C09J175/04;  
(IPC1-7): C08F299/00; C09J133/10; C09J153/00

**- european:** C08F8/00; C08F291/00; C08F293/00; C08G18/62G9;  
C08G81/02D; C09J133/04; C09J133/08; C09J175/04

**Application number:** DE20011057695 20011124

**Priority number(s):** DE20011057695 20011124

**Report a data error here**

**Abstract of DE10157695**

Production of polymers comprises coupling a component A with a component B, where component A is a poly(meth)acrylate with at least one terminal functional group X and a molecular weight of 2000-1000000 and component B is a compound with at least one terminal functional group Y capable of reacting with X, whereby the molecular weight of component A is increased.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 101 57 695 A 1

51 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
C 08 F 299/00  
C 09 J 153/00  
C 09 J 133/10

21 Aktenzeichen: 101 57 695.1  
22 Anmeldetag: 24. 11. 2001  
43 Offenlegungstag: 5. 6. 2003

DE 101 57 695 A 1

71 Anmelder:  
tesa AG, 20253 Hamburg, DE

72 Erfinder:  
Husemann, Marc, Dr., 22605 Hamburg, DE; Zöllner,  
Stephan, Dr., 22043 Hamburg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 2-Komponentenvernetzung von Endgruppenfunktionalisierten Poly(meth)acrylaten

57 Verfahren zur Herstellung von Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (a) und (b) miteinander verknüpft werden, wobei  
i) Komponente (a) ein Endgruppen-funktionalisiertes Poly(meth)acrylat mit zumindest jeweils einer endständigen funktionellen Gruppe X und einem Molekulargewicht  $M_n$  von 2000 bis 1000000 g/mol ist,  
ii) Komponente (b) eine Verbindung mit zumindest jeweils einer endständigen funktionellen Gruppe Y ist, wobei die funktionellen Gruppen X und die funktionellen Gruppen Y derart gewählt sind, daß sie in der Lage sind, eine Reaktion miteinander einzugehen und miteinander zu verknüpfen.  
iii) durch die Reaktion das Molekulargewicht  $M_n$  der Komponente (a) erhöht wird.

DE 101 57 695 A 1

## Beschreibung

- [0001] Die Erfindung betrifft die 2-Komponentenvernetzung bzw. -kopplung von Endgruppenfunktionalisierten Poly(meth)acrylaten sowie deren Verwendung für Haftklebebänder.
- 5 [0002] Bei den Herstellern von Acrylathafklebmassen besteht der Trend, den Anteil an Lösemittel im Herstellungsprozess zu reduzieren. Dies betrifft besonders den Beschichtungsprozess, da hier in der Regel die Polymere aus einer 20- oder 30%-igen Lösung auf das entsprechende Trägermaterial beschichtet werden und anschließend in Trockenkanälen das Lösemittel wieder abdestilliert wird. Der Trocknungsschritt kann weiterhin durch die eingebrachte Wärme noch zur thermischen Vernetzung der Haftklebmasse genutzt werden.
- 10 [0003] Möchte man nun den Lösemittelanteil reduzieren oder komplett eliminieren, so können Polyacrylathafklebmassen aus der Schmelze beschichtet werden. Dies geschieht bei höheren Temperaturen, da ansonsten die Fließviskosität zu hoch wäre und die Masse während der Beschichtung ein extremes Rückstellverhalten aufweisen würde. Ein Beispiel für ein funktionierendes kommerzielles System stellen die UV acResins™ der BASF AG dar. Hier wurde durch die Herabsetzung des mittleren Molekulargewichtes auf unterhalb 300.000 g/mol eine geringe Fließviskosität bei Temperaturen
- 15 von unterhalb 140°C erreicht. Diese Materialien lassen sich somit leicht aus der Schmelze beschichten. Durch die Herabsetzung verschlechtern sich aber auch die klebtechnischen Eigenschaften, insbesondere die Kohäsion dieser Haftklebmassen. Prinzipiell lässt sich die Kohäsion durch UV- oder ES-Vernetzung steigern. Dennoch wird mit den UV acResins™ nicht das Kohäsionsniveau von hochmolekularen Acrylathafklebmassen erreicht, die konventionell aus Lösung beschichtet und thermisch vernetzt wurden.
- 20 [0004] Ein zentrales Problem ist die Netzbogenlänge, da Acrylatschmelzhaftkleber in der Regel niedermolekularer sind, einen geringeren Anteil an Verschlaufungen besitzen und somit stärker vernetzt werden müssen. Mit der stärkeren Vernetzung steigt zwar auch das Kohäsionsniveau, dennoch wird der Abstand zwischen den einzelnen Vernetzungspunkten immer geringer. Das Netzwerk ist somit bedeutend engmaschiger und die Haftklebmasse besitzt nur noch geringe viskoelastische Eigenschaften.
- 25 [0005] Es besteht somit der Bedarf für ein Polymer, das leicht aus der Schmelze beschichtet werden kann und anschließend auf dem Trägermaterial in Filmform gezielt vernetzt wird, so dass sich bevorzugt nur die Endgruppen miteinander verbinden und somit ein lineares Polymer mit nur sehr wenigen Vernetzungsstellen bildet.
- [0006] Endgruppen-funktionalisierte Polymere sind bereits seit langem bekannt. In US 4,758,626 wurden z. B. Polyester mit Carboxy-terminierten Polyacrylaten schlagzähmodifiziert. Hier wurde aber keine gezielte Endgruppen-Vernetzung beschrieben.
- 30 [0007] In US 4,699,950 werden Thiol-funktionalisierte Polymere bzw. Blockcopolymere beschrieben. Die Polymere weisen aber nur eine funktionelle Gruppe auf, die anschließend zur Polymerisation bzw. zur Reaktion genutzt wird.
- [0008] In US 5,334,456 werden Maleat oder Fumarat-funktionalisierte Polyester beschrieben. Die anschließende Vernetzung verläuft in Gegenwart von Vinyldthern. Auch hier werden keine Polyacrylate beansprucht.
- 35 [0009] In US 5,888,644 wird ein Verfahren zur Herstellung von Releaselacken beschrieben. Ausgangspunkt sind multifunktionelle Acrylate, die mit Polysiloxanen umgesetzt werden. Auch hier bildet sich kein definiertes Netzwerk, so dass sich dieses Verfahren auch nicht auf Acrylathafklebmassen übertragen lässt.
- [0010] In US 6,111,022 werden Poly(meth)acrylonitril Polymere beschrieben, die über ATRP hergestellt wurden. Mit diesen Verfahren lassen sich auch endfunktionalisierte Polymere herstellen. Vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung von gezielt vernetzten Haftklebmassen werden aber nicht offenbart.
- 40 [0011] In US 6,143,848 werden endfunktionalisierte Polymere über einen neuen kontrollierten Polymerisationsprozess hergestellt. Als Polymerisationsverfahren wird ein Iod-Transfer-Prozess angewandt. Polymere dieses Typs sind aber nicht sehr thermisch stabil, da Iodide in der Regel mit Luft reagieren und leicht zu Iod oxidiert werden. Folge sind starke Verfärbungen. Dies gilt insbesondere für Hotmelt-Prozesse mit hohen Temperaturen, die
- 45 [0012] Es wurde bislang kein Verfahren, in dem Endgruppen-funktionalisierte Poly(meth)acrylate mit einer zweiten Komponente gemischt beschrieben, und gezielt miteinander zur Reaktion gebracht wurden um somit eine lineare Polymerkette oder ein Polymer Netzwerk aufzubauen.
- [0013] Aufgabe dieser Erfindung ist es daher ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das insbesondere Poly(meth)acrylate mit Endgruppen berücksichtigt, die in einer Kopplungs- oder Vernetzungsreaktion mit einer zweiten
- 50 Zumischkomponente zu einem höhermolekularen linearen oder vernetzten Polymer reagieren.
- [0014] Überraschenderweise und für den Fachmann nicht vorhersehbar wird die Aufgabe gelöst durch das erfindungsgemäße Verfahren, wie es im Hauptanspruch sowie in den Unteransprüchen dargestellt ist.
- [0015] Das Verfahren betrifft demgemäß die Vernetzung oder Kopplung von Endgruppen-modifizierten Poly(meth)acrylaten durch eine zweite reaktive Komponente, wobei das Verfahren folgende 2 Komponenten (a) und (b)
- 55 beinhaltet:
- (a) Endgruppen-funktionalisiertes Poly(meth)acrylat mit zumindest jeweils einer endständigen funktionellen Gruppe X und einem Molekulargewicht  $M_n$  von 2.000 bis 1.000.000 g/mol,
  - (b) Verbindung mit zumindest jeweils einer endständigen funktionellen Gruppen Y, wobei die funktionellen Gruppen X und die funktionellen Gruppe Y derart gewählt sind, daß sie in der Lage sind, eine Reaktion miteinander einzugehen und miteinander zu verknüpfen.
  - (c) durch die Reaktion das Molekulargewicht  $M_n$  der Komponente (a) erhöht wird
- 60 [0016] Die jeweiligen Gruppen X und Y befinden sich innerhalb der Komponenten (a) und (b) jeweils am Kettenende und können somit als funktionelle Endgruppen bezeichnet werden.
- [0017] Im Sinne der Verknüpfungsreaktion beinhaltet die Bezeichnung insbesondere Additions- und Substitutionsreaktionen (insbesondere Ver- und Umesterungsreaktionen), wobei bei den Substitutionsreaktionen ganze Gruppen oder Teile abgespalten werden können.

[0018] Das Verfahren erlaubt den Aufbau höhermolekularer Verbindungen aus den niedermolekularen Komponenten (a) und (b), wobei in einer für das erfindungsgemäße Verfahren besonders bevorzugten Auslegung die difunktionellen Komponenten (a) und (b) linear miteinander verknüpft werden und somit höhermolekulare alternierende Blockcopolymere aus den Komponenten (a) und (b) gebildet werden.

[0019] Eine weitere besonders bevorzugte Auslegung des erfinderischen Verfahrens umfasst den Aufbau von vernetzten Strukturen aus den Komponenten (a) und (b). Für diesen Fall der Auslegung des erfinderischen Verfahrens sollte zumindestens einer der Komponenten (a) oder (b) drei funktionelle endständige Gruppen besitzen.

[0020] Die Netzwerkdicke des erfinderischen Verfahrens kann weiter gesteigert werden, in dem beide Komponenten (a) und (b) zumindestens drei oder mehr endständige funktionelle Gruppen tragen. Mit steigender Funktionalität nimmt ebenfalls die Tendenz zur Netzwerkbildung zu. Dies gilt auch dann, wenn nur von einer Komponente die Anzahl der Funktionalitäten steigt.

[0021] Der molare Anteil der zugegebenen funktionalisierten Komponenten (a) und (b) entspricht vorteilhaft der molaren Menge der funktionellen Gruppen X und Y kann aber auch kleiner oder größer als diese gewählt werden, je nach zu erzielender Eigenschaft des verknüpften Polymers. So kann z. B. durch die Erhöhung der difunktionellen Komponente gegenüber der trifunktionellen Komponente der Vernetzungsgrad des zu bildenden Polymers erhöht werden. Das molare Verhältnis der Zahl  $n_Y$  der funktionellen Gruppen Y der chemischen Komponente (b) zu der Zahl  $n_X$  der funktionellen Gruppen X der Komponente (a)  $n_Y/n_X$  liegt bevorzugt in einem Größenbereich zwischen 0,8 und 1,2 liegt, sehr bevorzugt zwischen 0,8 und 1.

[0022] Es sei hier darauf hingewiesen, daß, sofern dies im folgenden nicht gesondert aufgeführt wird, die vorstehend als Y definierten Gruppen auch im Sinne der Gruppen X vorliegen können und die vorstehend als X definierten funktionellen Gruppen der Komponente (a) dann entsprechend der Gruppen Y der chemischen Substanz (b) dienen. Das vorstehend gesagte gilt dann entsprechend in umgekehrter Weise.

[0023] Im folgenden werden einige Beispiele für Verbindungsklassen für funktionelle Gruppen dargestellt, welche sich hervorragend zur Verknüpfungsreaktion für das erfinderische Verfahren einsetzen lassen. Günstig eingesetzte Substanzen können dabei auch mehreren der nachstehend genannten oder weiteren chemischen Verbindungstypen zugeordnet sein.

[0024] Auf folgenden Reaktionen soll in diesem Zusammenhang besonders hingewiesen werden, die Liste ist jedoch nicht abschließend und soll lediglich dazu dienen, das erfinderische Verfahren anhand einiger beispielhafter Verknüpfungsreaktionen näher zu erläutern:

Polymerseitige Gruppe X der Komponente (a)	Gruppe Y der Komponente (b)	Reaktionstyp
Anhydrid-	Hydroxy-, Alkoxy-, Mercapto-, Thiol-, Isocyanat-, Amino-, Oxazol- , ...	Addition
Säure- Ester-	Hydroxy- Amino-	Um- und Veresterungen (Substitution)
Hydroxy- Säure-	Isocyanat-	Addition

[0025] Die obengenannten Reaktionen verlaufen über Addition oder Substitutionsreaktionen und werden in der Regel thermisch initiiert.

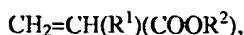
[0026] In den obengenannten exemplarischen Beispiele sind alle Verknüpfungsstellen bezüglich ihrer chemischen Natur nicht näher charakterisiert. Die chemische Natur ergibt sich zwangsläufig – wie es dem Fachmann auch geläufig ist – aus den unterschiedlichen Reaktionspartnern X und Y. Auf eine genaue Beschreibung der Verknüpfungsstellen wird daher verzichtet. Die wesentlichen organischen Reaktionen sind z. B. Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms and Structure, von Jerry March, Wiley Interscience 1992, zu entnehmen.

[0027] Von zentraler Bedeutung für das erfindungsgemäße Verfahren sind die Endgruppenfunktionalisierten Poly(meth)acrylate, auch in dieser Erfindung als Komponente (a) bezeichnet.

[0028] Die Komponente (a) besteht im einfachsten Fall aus einem linearen Poly(meth)acrylat mit jeweils einer endständigen funktionellen Gruppe X. In einer weiteren bevorzugten Auslegung werden in dem erfinderischen Verfahren verzweigte, dendritische oder sternförmige Poly(meth)acrylate eingesetzt. Auch diese Polymere besitzen zumindestens 2 funktionelle Endgruppen X. In einer bevorzugten Auslegung entspricht die Anzahl der endständigen funktionellen Gruppen X der Anzahl der z. B. Arme eines Sternpolymers. Weiterhin kann auch jedes lineare, verzweigte, dendritische oder sternförmige Poly(meth)acrylat mehrere Endgruppen X an dem jeweiligen Kettenende tragen.

[0029] Im allgemeinen steigert eine größere Anzahl der funktionellen Gruppen X die Reaktivität der Endgruppenfunktionalisierten Poly(meth)acrylate.

[0030] In einer für das Verfahren bevorzugten Auslegung besteht das Polymer (a) zu zumindest 50 Gew.% aus Acrylsäure- und/oder Methacrylsäurederivate der allgemeinen Struktur



wobei  $\text{R}^1 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$  und  $\text{R}^2 = \text{H}$  oder lineare, verzweigte oder ringförmige, gesättigte oder ungesättigte Alkylreste mit 1 bis 30, insbesondere mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt.

[0031] Für die eine vorteilhafte Verwendung des Verfahrens zur Herstellung von Haftklebmassen ist es von Vorteil, dass das Endgruppen-funktionalisierte Polymer eine statische Glasübergangstemperatur von  $-100^\circ\text{C}$  bis  $+25^\circ\text{C}$  aufweisen. Für die Verwendung vorteilhafte Verwendung des Verfahrens zur Herstellung Hitze-aktivierbare Haftklebmassen ist es von Vorteil sein, die statische Glasübergangstemperatur weiter heraufzusetzen (bis zu  $+175^\circ\text{C}$ ).

[0032] Zur Polymerisation werden die Monomere dermaßen gewählt, daß die resultierenden Polymere bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen als Haftklebmassen eingesetzt werden können, insbesondere derart, daß die resultierenden Polymere haftklebende Eigenschaften entsprechend des "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" von Donatas Satas (von Nostrand, New York 1989) besitzen.

[0033] Zur Erzielung einer bevorzugten Glasübergangstemperatur  $T_G$  der Polymere von  $T_G \leq 25^\circ\text{C}$  werden entsprechend dem vorstehend gesagten die Monomere sehr bevorzugt derart ausgesucht und die mengenmäßige Zusammensetzung der Monomermischung vorteilhaft derart gewählt, daß sich nach der Fox-Gleichung (G1) (vgl. T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) 123) der gewünschte  $T_G$ -Wert für das Polymer ergibt.

$$\frac{1}{T_G} = \sum_n \frac{w_n}{T_{G,n}} \quad (\text{G1})$$

[0034] Hierin repräsentiert  $n$  die Laufzahl über die eingesetzten Monomere,  $w_n$  den Massenanteil des jeweiligen Monomers  $n$  (Gew.%) und  $T_{G,n}$  die jeweilige Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus den jeweiligen Monomeren  $n$  in K.

[0035] In einer sehr bevorzugten Auslegung werden für Acryl- oder Methacrylmonomere eingesetzt, die aus Acryl- und Methacrylsäureester mit Alkylgruppen bestehend aus 4 bis 14 C-Atomen bestehen, bevorzugt 4 bis 9 C-Atomen umfassen. Spezifische Beispiele, ohne sich durch diese Aufzählung einschränken zu wollen, sind Methacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, n-Nonylacrylat, Laurylacrylat, Stearylacrylat, Behenylacrylat, und deren verzweigten Isomere, wie z. B. Isobutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Isooctylacrylat, Isooctylmethacrylat. Weitere einzusetzende Verbindungsklassen sind monofunktionelle Acrylate bzw. Methacrylate von überbrückten Cycloalkylalkoholen, bestehend aus mindestens 6 C-Atomen. Die Cycloalkylalkoholen können auch substituiert sein, z. B. durch C1-6 alkyl, Halogen oder Cyano. Spezifische Beispiele sind Cyclohexylmethacrylate, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylate und 3,5-Dimethyladamantylacrylat.

[0036] Für die Herstellung von Haftklebmasse ist D. Satas [Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, 1989, Verlag VAN NOSTRAND REINHOLD, New York] besonders gut als Anleitung und zur Orientierung geeignet.

[0037] Weiterhin werden in einer für das Verfahren sehr vorteilhaften Auslegung keine Vinylverbindungen eingesetzt, welche funktionelle Gruppen enthalten, die die Kopplungs- bzw. Vernetzungsreaktion der funktionellen Gruppen X und Y miteinander negativ beeinflussen.

[0038] Weiterhin können optional als Monomere im Sinne der Definition Vinylmonomere aus den folgenden Gruppen eingesetzt werden: Vinylester, Vinylether, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, sowie Vinylverbindungen, die aromatische Zyklen und Heterozyklen in  $\alpha$ -Stellung enthalten. Auch hier seien beispielhaft ausgewählte erfindungsgemäß einsetzbare Monomere genannt: Vinylacetat, Vinylformamid, Vinylpyridin, Ethylvinylether, 2-Ethylhexylvinylether, Butylvinylether, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylnitril.

[0039] In einer weiteren Auslegung werden Monomere eingesetzt, die polare Gruppe wie Carboxyl, Sulfon- und Phosphonsäure, Hydroxy-, Lactam und Lacton, N-substituiertes Amid, N-substituiertes Amin, Carbamat-, Epoxy-, Thiol-, Ether, Alkoxy-, Cyan- oder ähnliches tragen.

[0040] Moderate basische Monomere sind z. B. N,N-Dialkyl substituierte Amide, wie z. B. N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Dimethylmethylmethacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyllactam, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, N-Methylolmethacrylamid, N-(Butoxymethyl)methacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-(Ethoxymethyl)acrylamid, N-Isopropylacrylamid, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

[0041] Als weitere bevorzugte Beispiele für vinylgruppenhaltige Monomere im Sinne der Definition eignen sich weiterhin Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, n-Methylolacrylamid, Allylalkohol, Styrol, funktionalisierte Styrolverbindungen, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Benzoinacrylat, acryliertes Benzophenon, Acrylamid und Glycidylmethacrylat, um nur einige zu nennen.

[0042] Weiterhin werden in einer weiteren bevorzugten Auslegung Photoinitiatoren mit einer copolymerisierbaren Doppelbindung eingesetzt. Als Photoinitiatoren sind Norrish I und II Photoinitiatoren geeignet. Beispiele sind z. B. Benzoinacrylat und ein acryliertes Benzophenon der Fa. UCB (Ebecryl P 36®). Diese Aufzählung ist nicht vollständig. Im Prinzip können alle dem Fachmann bekannten Photoinitiatoren copolymerisiert werden, die das Polymer über einen Radikalmechanismus unter UV-Bestrahlung vernetzen können. Ein Überblick über mögliche einsetzbare Photoinitiatoren die mit einer Doppelbindung funktionalisiert werden können, wird in Fouassier: "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications", Hanser-Verlag, München 1995, gegeben. Ergänzend kann Carroy et al. in "Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints", Oldring (Hrsg.), 1994,

STTA, London gegeben.

[0043] In einer weiteren bevorzugten Auslegung werden zu den beschriebenen Comonomeren Monomere hinzugesetzt, die eine hohe statische Glasübergangstemperatur besitzen. Als Komponenten eignen sich aromatische Vinylverbindungen, wie z. B. Styrol eingesetzt, wobei bevorzugt die aromatischen Kerne aus  $C_4$  bis  $C_{18}$  bestehen und auch Heteroatome enthalten können. Besonders bevorzugte Beispiele sind 4-Vinylpyridin, N-Vinylphthalimid, Methylstyrol, 3,4-Dimethoxystyrol, 4-Vinylbenzoesäure, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, t-Butylphenylacrylat, t-Butylphenylmethacrylat, 4-Biphenylacrylat und methacrylat, 2-Naphthylacrylat und methacrylat sowie Mischungen aus denjenigen Monomeren, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

[0044] In einer weiteren speziellen Ausführung sind eine oder mehrere funktionelle Gruppen eingebaut, die eine strahlenchemische Vernetzung der Polymere insbesondere mittels UV-Bestrahlung oder durch Bestrahlung mit schnellen Elektronen erlauben. Als Monomereinheiten können mit dieser Zielsetzung insbesondere Acrylester genutzt werden, welche einen ungesättigten Alkylrest mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen enthalten, der mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthält. Für mit Doppelbindungen modifizierte Acrylate eignen sich besonders vorteilhaft Allylacrylat und acrylierte Zimtsäureester. Neben Acrylmonomeren lassen sich sehr vorteilhaft als Monomere für den Polymerblock auch Vinylverbindungen mit während der (radikalischen) Polymerisation nicht reaktiven Doppelbindungen einsetzen. Besonders bevorzugte Beispiele für entsprechende Comonomere sind Isopren und/oder Butadien, aber auch Chloropren.

[0045] In einer weiteren speziellen Ausführungsform zur Herstellung der erfinderischen Polymere enthalten die Poly(meth)acrylate ein oder mehrere aufgepfropfte Seitenketten. Dabei können solche Systeme sowohl durch einen graft-from- (Aufpolymerisation einer Seitenketten ausgehend von einem bestehenden Polymerrückgrat) als auch durch einen graft-to-Prozeß (Anbindung von Polymerketten an ein Polymerrückgrat über polymeranaloge Reaktionen) erhalten werden.

[0046] Insbesondere zur Herstellung solcher mit Seitenketten versehenen Polymere können als Monomere derartig funktionalisierte Monomere eingesetzt werden, die einen graft-from-Prozeß zum Aufpfropfen von Seitenketten ermöglichen.

[0047] Ein bevorzugtes Charakteristikum der Endgruppen-funktionalisierten Poly(meth)acrylate ist, daß ihr Molekulargewicht  $M_n$  zwischen ca. 2.000 und ca. 1.000.000 g/mol, bevorzugt zwischen 30.000 und 400.000 g/mol, besonders bevorzugt zwischen 50.000 g/mol und 300.000 g/mol liegt. Die Polydispersität des Polymers liegt in einer bevorzugten Auslegung bei kleiner 3, gegeben durch den Quotienten aus Massenmittel  $M_w$  und Zahlenmittel  $M_n$  der Molmassenverteilung.

[0048] Allgemein ist die Reaktivität niedermolekularer endgruppen-funktionalisierter Poly(meth)acrylate höher, so dass diese bevorzugt zur Reaktion eingesetzt werden.

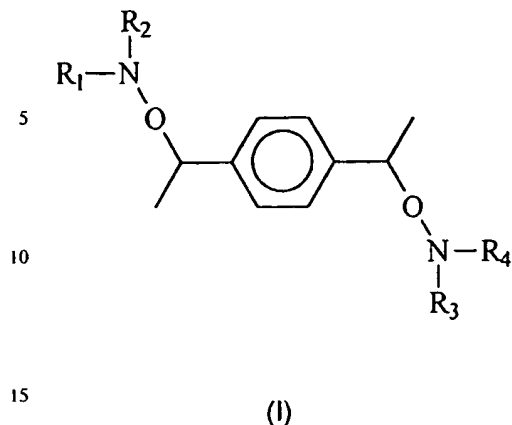
[0049] Zur Herstellung der endfunktionalisierten Poly(meth)acrylate können prinzipiell alle kontrolliert oder lebend verlaufenden Polymerisationen eingesetzt werden, ebenso auch Kombinationen verschiedener kontrollierter Polymerisationsverfahren. Hierbei seien z. B., ohne den Anspruch auf Vollständigkeit zu besitzen, neben der anionischen Polymerisation die ATRP, GTRP (Group Transfer Radical Polymerization) die Nitroxid/TEMPO-kontrollierte Polymerisation oder mehr bevorzugt der RAFT-Prozess genannt, also insbesondere solche Verfahren, die eine Kontrolle der Blocklängen, der Polymerarchitektur erlauben und zusätzlich eine funktionelle Gruppe in das Polyacrylat einbringen. Weiterhin sind auch konventionell freie radikalische Polymerisationen denkbar, unter der Voraussetzung, dass der Initiator zumindestens eine funktionelle Gruppe trägt und diese auch nach der Initiierung im Polymer verbleibt.

[0050] Zur Herstellung der Endgruppen-funktionalisierten Poly(meth)acrylate können aber auch unterschiedliche Technologien eingesetzt werden. Die Polymere können neben der anionischen Polymerisation, auch in Emulsions- oder Perlpolymerisation, Lösungsmittelpolymerisationen, Druckpolymerisationen, oder auch Substanzpolymerisationen hergestellt werden.

[0051] Radikalische Polymerisationen können in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels oder in Gegenwart von Wasser oder in Gemischen aus organischen Lösungsmitteln und/oder organischer Lösungsmittel mit Wasser oder in Substanz durchgeführt werden. Bevorzugt wird so wenig Lösungsmittel wie möglich eingesetzt. Die Polymerisationszeit für radikalische Prozesse beträgt – je nach Umsatz und Temperatur – typischerweise zwischen 2 und 72 h.

[0052] Bei der Lösungsmittelpolymerisation werden als Lösemittel vorzugsweise Ester gesättigter Carbonsäuren (wie Ethylacetat), aliphatische Kohlenwasserstoffe (wie n-Hexan, n-Heptan oder Cyclohexan), Ketone (wie Aceton oder Methylethylketon), Siedegrenzenbenzin, aromatische Lösungsmittel wie Toluol oder Xylol oder Gemische vorgenannter Lösungsmittel verwendet. Für die Polymerisation in wäßrigen Medien beziehungsweise Gemischen aus organischen und wäßrigen Lösungsmitteln werden zur Polymerisation bevorzugt Emulgatoren und Stabilisatoren zugesetzt. Als Polymerisationsinitiatoren werden für die kontrollierten radikalischen Polymerisationen vorteilhaft übliche radikalbildende Verbindungen wie beispielsweise Peroxide, Azoverbindungen und Peroxosulfate eingesetzt. Auch Initiatorengemische eignen sich hervorragend.

[0053] Zur Synthese der Komponente (a) lassen sich Nitroxid-kontrollierte Polymerisationsverfahren verwenden. Für die bevorzugten difunktionellen Poly(meth)acrylate werden bevorzugt difunktionelle Initiatoren eingesetzt. Ein Beispiel hierfür können z. B. difunktionelle Alkoxyamine I sein, ohne dass die Nennung dieser Verbindung Anspruch auf Vollständigkeit besitzt.

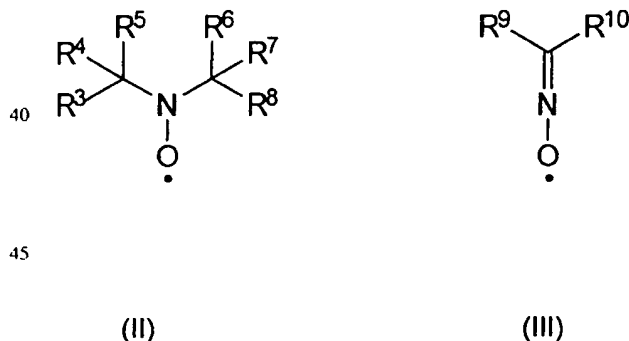


wobei  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , verschieden, gleich oder chemisch mit einander verbunden sein können und  $R_1$  und  $R_2$  sowie  $R_3$  und  $R_4$  jeweils mindestens eine Gruppe X enthalten oder eine funktionelle Gruppe besitzen, die durch eine chemische Reaktion in X umgewandelt werden kann. Des weiteren kann  $R_{1-4}$  umfassen:

- 25
- i) Halogenide, wie z. B. Chlor, Brom oder Iod
  - ii) lineare, verzweigte, cyclische und heterocyclische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, die gesättigt, ungesättigt oder aromatisch sein können,
  - iii) Ester  $-\text{COOR}^{11}$ , Alkoxide  $-\text{OR}^{12}$  und/oder Phosphonate  $-\text{PO}(\text{OR}^{13})_2$ , wobei  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  oder  $R^{13}$  für Reste aus der Gruppe ii) stehen.
  - iv) Reste aus ii) wobei zusätzlich mindestens eine Hydroxyfunktion oder Silyletherfunktion enthalten ist.

30 [0054] Zur Herstellung der Endgruppen-funktionalisierten Poly(meth)acrylate durch Nitroxidkontrollierte Polymerisation können auch weitere unterschiedliche Alkoxyamine eingesetzt werden. Vom Synthesekonzept kann der Mittelblock, der nach der Initiierung durch Wärme, Wärmestrahlung oder actinische Strahlung zwei Radikale bildet, noch weiter modifiziert oder variiert werden. Dem Fachmann sind verschiedene chemische Strukturen bekannt. Eine Voraussetzung ist nur, dass mindestens 2 Radikale gebildet werden, die durch Nitroxide stabilisiert werden, die zumindestens eine funktionelle Gruppe X tragen oder eine Gruppe beinhalten, die durch eine chemische Reaktion in X überführt wird.

35 [0055] Zur Radikalstabilisierung werden in günstiger Vorgehensweise Nitroxide des Typs II oder III eingesetzt:



50 wobei  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  unabhängig voneinander folgende Verbindungen oder Atome bedeuten und bevorzugt  $R_{3-8}$  und  $R_{9-10}$  zumindest eine Gruppe X tragen oder eine Gruppe enthalten, die in die gewünschte Gruppe X durch eine chemische Reaktion überführt werden kann:

- 55
- i) Halogenide, wie z. B. Chlor, Brom oder Iod
  - ii) lineare, verzweigte, cyclische und heterocyclische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, die gesättigt, ungesättigt oder aromatisch sein können,
  - iii) Ester  $-\text{COOR}^{11}$ , Alkoxide  $-\text{OR}^{12}$  und/oder Phosphonate  $-\text{PO}(\text{OR}^{13})_2$ , wobei  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  oder  $R^{13}$  für Reste aus der Gruppe ii) stehen.
  - iv) Reste aus ii) wobei zusätzlich mindestens eine Hydroxyfunktion oder Silyletherfunktion enthalten ist.

60 [0056] Verbindungen der obengenannten Typen II oder III können auch an Polymerketten jeglicher Art gebunden sein (vorrangig in dem Sinne, daß zumindest einer der oben genannten Reste eine derartige Polymerkette darstellt) und somit z. B. zum Aufbau von Endgruppen-funktionalisierten Polymeren als Makroradikale oder Makroregler genutzt werden.

65 [0057] Weitere generelle Nitroxid-kontrollierte Verfahren zur Durchführung kontrollierter radikalischer Polymerisationen werden im folgenden beschrieben. US 4,581,429 A offenbart ein kontrolliert radikalisches Polymerisationsverfahren, das als Initiator eine Verbindung der Formel  $R^*R''N-O-Y$  anwendet, worin Y eine freie radikalische Spezies ist, die ungesättigte Monomere polymerisieren kann. WO 98/13392 A1 beschreibt offenkettige Alkoxyaminverbindungen, die ein symmetrisches Substitutionsmuster aufweisen. EP 735 052 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung thermo-

plastischer Elastomere mit engen Molmassenverteilungen. WO 96/24620 A1 beschreibt ein Polymerisationsverfahren, bei dem sehr spezielle Radikalverbindungen wie z. B. phosphorhaltige Nitroxide, die auf Imidazolidin basieren, eingesetzt werden. WO 98/44008 A1 offenbart spezielle Nitroxide, die auf Morpholin, Piperazinon und Piperazindion basieren. DE 199 49 352 A1 beschreibt heterozyklische Alkoxyamine als Regulatoren in kontrolliert radikalischen Polymerisationen. Entsprechende Weiterentwicklungen der Alkoxyamine bzw. der korrespondierenden freien Nitroxide verbessern die Effizienz zur Herstellung von Polyacrylaten (Hawker, Beitrag zur Hauptversammlung der American Chemical Society, Frühjahr 1997; Husemann, Beitrag zum IUPAC World-Polymer Meeting 1998, Gold Coast).

[0058] Alle obengenannte Verfahren können durch Einführung einer oder mehrerer funktioneller Gruppen X am stabilisierenden Nitroxid-Radikal und/oder am Polymerisationsinitierenden Radikal zur Herstellung Endgruppen-funktionalisierter Poly(meth)acrylate herangezogen werden.

[0059] Als weitere kontrollierte Polymerisationsmethode läßt sich in vorteilhafter Weise zur Synthese der Blockcopolymer die Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) einsetzen, wobei als Initiator bevorzugt mono- oder difunktionelle sekundäre oder tertiäre Halogenide und zur Abstraktion des(r) Halogenids(e) Cu-, Ni-, Fe-, Pd-, Pt-, Ru-, Os-, Rh-, Co-, Ir-, Ag- oder Au-Komplexe (EP 0 824 111 A1; EP 826 698 A1; EP 824 110 A1; EP 841 346 A1; EP 850 957 A1) eingesetzt werden. Die unterschiedlichen Möglichkeiten der ATRP sind ferner in den Schriften US 5,945,491 A, US 5,854,364 A und US 5,789,487 A beschrieben. Zur Herstellung der Endgruppen-funktionalisierten Poly(meth)acrylate sollte das entsprechende sekundäre oder tertiäre Halogenid bereits die gewünschte funktionelle Gruppe X tragen. Weiterhin verbleiben durch das Polymerisationsverfahren als Endgruppen Halogenide im Polymer, die ebenfalls durch Substitutionsreaktionen in die entsprechenden funktionellen Gruppen X überführt werden können. Zur Herstellung von Multiblock oder Sternförmigen Strukturen läßt sich nach dem in Macromolecules 1999, 32, 231-234 beschriebenen Konzept vorgehen. Dort werden multifunktionelle Halogenide zur Polymerisation eingesetzt, die dann in einer Substitutionsreaktion noch polymeranalog zu der(n) gewünschten funktionelle(n) Gruppe(n) X umgesetzt werden müssen.

[0060] Weiterhin vorteilhaft kann es für das erfindungsgemäße Verfahren sein, Endgruppenmodifizierte Poly(meth)acrylate über eine anionische Polymerisation herzustellen. Hier werden als Reaktionsmedium bevorzugt inerte Lösungsmittel verwendet, wie z. B. aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, oder auch aromatische Kohlenwasserstoffe.

[0061] Das lebende Polymer wird im allgemeinen durch die Struktur  $P_L(A)-Me$  repräsentiert, wobei Me ein Metall der Gruppe I, wie z. B. Lithium, Natrium oder Kalium, und  $P_L(A)$  ein wachsender Polymerblock aus den Monomeren A. Die Molmasse des herzustellenden Endgruppen-modifizierten Poly(meth)acrylat wird durch das Verhältnis von Initiatorkonzentration zu Monomerkonzentration vorgegeben. Zum Aufbau des Polymers werden bevorzugt Acrylat und Methacrylatmonomere eingesetzt, die den anionischen Polymerisationsverlauf nicht negativ beeinflussen oder sogar komplett abbrechen lassen. Zur Herstellung von blockartigen Endgruppen-funktionalisierten Poly(meth)acrylaten kann es von Vorteil sein Monomere für den Aufbau eines Polymerblocks hinzugeben und dann anschließend durch Zugabe eines zweiten Monomers einen weiteren Polymerblock anzuknüpfen. Alternativ können auch geeignete difunktionelle Verbindung verknüpft werden. Auf diesem Weg sind auch Sternblockcopolymere  $(P(B)-P(A))_n$  zugänglich. Für diese Fälle sollte der anionische Initiator aber bereits die funktionelle Gruppe tragen oder sie sollte durch eine anschließende polymeranaloge Reaktion zugänglich sein.

[0062] Als geeignete Polymerisationsinitiatoren für generelle anionische Polymerisationen eignen sich z. B. n-Propyllithium, n-Butyllithium, sec-Butyllithium, 2-Naphthyllithium, Cyclohexyllithium oder Octyllithium, wobei diese Aufzählung nicht den Anspruch auf Vollständigkeit besitzt. Ferner sind Initiatoren auf Basis von Samarium-Komplexen zur Polymerisation von Acrylaten bekannt (Macromolecules, 1995, 28, 7886) und hier einsetzbar. Bei diesen Initiatoren gilt es aber zu beachten, dass auf diesem Wege nur monoendgruppenfunktionelle Polyacrylate zugänglich sind, indem die entsprechenden anionischen Polymerisation abgebrochen werden. Zur Herstellung von Carboxygruppen kann dies z. B. durch  $CO_2$  mit anschließender Hydrolyse geschehen, zur Herstellung von Hydroxygruppen z. B. durch Umsetzung mit Ethylenoxid und anschließender Hydrolyse.

[0063] Zur Herstellung der Komponente (a) durch anionische Polymerisation lassen sich auch difunktionelle Initiatoren einsetzen, wie beispielsweise 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dilithiobutan oder 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dilithioisobutan. Coinitiatoren lassen sich ebenfalls einsetzen. Geeignete Coinitiatoren sind unter anderem Lithiumhalogenide, Alkalimetallalkoxide oder Alkylaluminium-Verbindungen. In einer sehr bevorzugten Version sind die Liganden und Coinitiatoren so gewählt, daß Acrylatmonomere, wie z. B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, direkt polymerisiert werden können und nicht im Polymer durch eine Umesterung mit dem entsprechenden Alkohol generiert werden müssen. Zur Generierung der Endfunktionalitäten werden diese anionischen Polymerisationen dermaßen abgebrochen, dass zumindestens eine funktionelle Gruppe am Kettenende generiert wird. Zur Herstellung von z. B. Hydroxygruppen wird im einfachsten Fall mit Ethylenoxid abgefangen und anschließend hydrolysiert.

[0064] Alternativ können zur Herstellung von endfunktionalisierten Poly(meth)acrylaten durch anionische Polymerisation difunktionelle Initiatoren eingesetzt werden, die bereits zumindestens eine funktionelle Gruppe im Polymer beinhalten und diese den anionischen Polymerisationsprozess nicht behindert. Letztendlich kann auch durch eine polymeranaloge Reaktion zumindestens eine endfunktionelle Gruppe am Poly(meth)acrylat freigesetzt werden.

[0065] Als ein sehr bevorzugter Herstellprozeß wird eine Variante der RAFT-Polymerisation (reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization) durchgeführt. Der Polymerisationsprozeß ist z. B. in den Schriften WO 98/01478 A1 und WO 99/31144 A1 ausführlich beschrieben. Zur Herstellung von endgruppen-funktionalisierten Poly(meth)acrylaten eignen sich besonders vorteilhaft Trithiocarbonate der allgemeinen Struktur  $R'''-S-C(S)-S-R'''$  (Macromolecules 2000, 33, 243-245), mittels derer ein oder mehrere Monomere (Acrylate/Methacrylate) polymerisiert werden und Teile des Reglers als Endgruppen im Polymer verbleiben. Somit kann im einfachsten Fall das Trithiocarbonat aus einer Verbindung bestehen, wobei  $R'''$  eine funktionelle Gruppe X enthält oder eine funktionelle Gruppe, die durch eine chemische Reaktion in eine funktionelle Gruppe X umgewandelt werden kann.

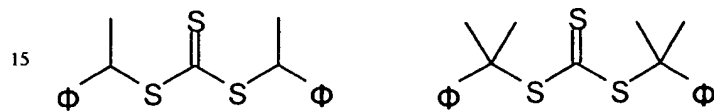
[0066] Weiterhin kann es zweckmäßig sein, eine zweistufige Polymerisation durchzuführen. In einem ersten Schritt



werden mit einem Trithiocarbonat Monomere polymerisiert, die zumindestens eine funktionelle Gruppe X enthalten um dann in einem zweiten Schritt die (Meth)acrylate zu polymerisieren. Die Polymerisation kann kontinuierlich erfolgen oder mit Abbruch nach der 1. Stufe sowie folgender Reinitierung.

[0067] Letztere Methode eignet sich besonders zur Herstellung von Endgruppen-funktionalisierten Poly(meth)acrylaten mit mehreren funktionellen Gruppen X an jedem Ende. In einer für diese Variante bevorzugten Auslegung werden beispielsweise die Trithiocarbonate (IV) und (V) zur Polymerisation eingesetzt, wobei  $\phi$  ein Phenylring, der unfunktionalisiert oder durch Alkyl- oder Arylsubstituenten, die direkt oder über Ester- oder Etherbrücken verknüpft sind, funktionalisiert sein kann, oder eine Cyanogruppe sein kann.

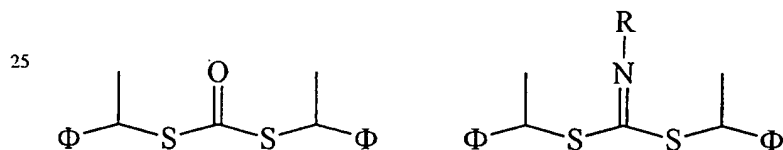
[0068] Zur Förderung der Polymerisation, der Kontrolle sowie der Polymerisationsgeschwindigkeit kann es von Vorteil sein, substituierte Verbindungen einzusetzen. Funktionalisierungen können beispielsweise Halogene, Hydroxygruppen, Epoxidgruppen, stickstoff- oder schwefelenthaltende Gruppen sein, ohne daß diese Liste Anspruch auf Vollständigkeit erhebt. Ein Teil dieser Gruppen kann wiederum als funktionelle Gruppe X genutzt werden.



(IV)

(V)

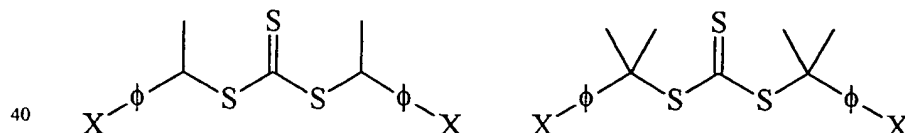
[0069] Neben Trithiocarbonaten können aber auch die folgenden Strukturelemente zur kontrollierten Polymerisation eingesetzt werden, wobei R aus der Gruppe  $\phi$  entnommen ist:



(VI)

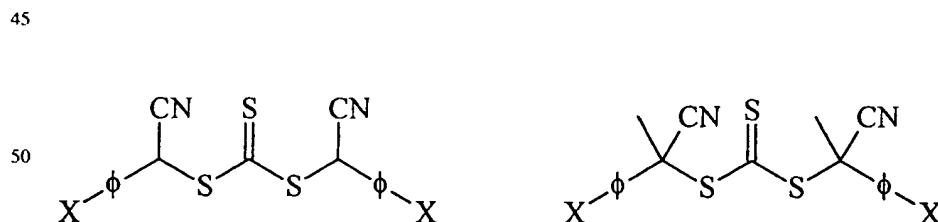
(VII)

[0070] Zur Herstellung von Endgruppen-funktionalisierten Poly(meth)acrylaten mit wenigen oder nur einer Gruppe X kann es dagegen von Vorteil sein, endgruppen-funktionalisierte Trithiocarbonate einzusetzen. In einer besonders bevorzugten Auslegung werden z. B. Trithiocarbonate des Typs VIII und IX eingesetzt.



(VIII)

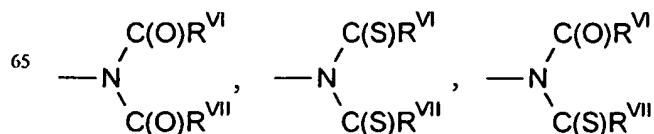
(IX)



(X)

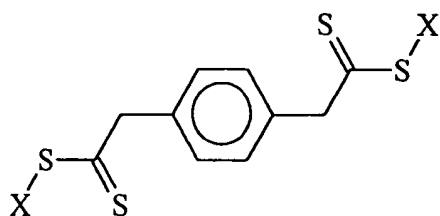
(XI)

[0071] Die Gruppe X sollte die kontrollierte radikalische Polymerisation nicht beeinflussen. Weiterhin ist die Gruppe X sehr variabel, um die Kontrolle der Polymerisation zu verbessern oder die Polymerisationsgeschwindigkeit zu verändern.  $\phi$  kann sein  $C_1$ - bis  $C_{16}$ -Alkyl,  $C_2$ - bis  $C_{18}$  Alkenyl,  $C_2$ - bis  $C_{18}$ -Alkynyl, jeweils linear oder verzweigt; Aryl-, Phenyl-, Benzyl-, aliphatische und aromatische Heterozyklen. Weiterhin kann  $\phi$  als eine oder mehrere Gruppen  $-NH_2$ ,  $-NH-R^{VI}$ ,  $-NR^{VII}R^{VII}$ ,  $-NH-C(O)-R^{VI}$ ,  $-NR^{IV}-C(O)-R^{VII}$ ,  $-NH-C(S)-R^{VI}$ ,  $-NR^{IV}-C(S)-R^{VII}$ ,



wobei  $R^{VI}$  und  $R^{VII}$  wiederum Verbindungen des Typs  $C_1$ - bis  $C_{18}$ -Alkyl,  $C_2$ - bis  $C_{18}$  Alkenyl,  $C_2$ - bis  $C_{18}$ -Alkynyl, jeweils linear oder verzweigt; Aryl-, Phenyl-, Benzyl-, aliphatische und aromatische Heterozyklen sein können und unabhängig voneinander sind oder gleich, enthalten.

[0072] Es können aber auch Regler eingesetzt werden, die funktionalisierte Dithioester Gruppen am Ende tragen und diese am Polymerende einbauen. Regler dieser Art können im einfachsten Fall die Struktur XII aufweisen.



(XII)

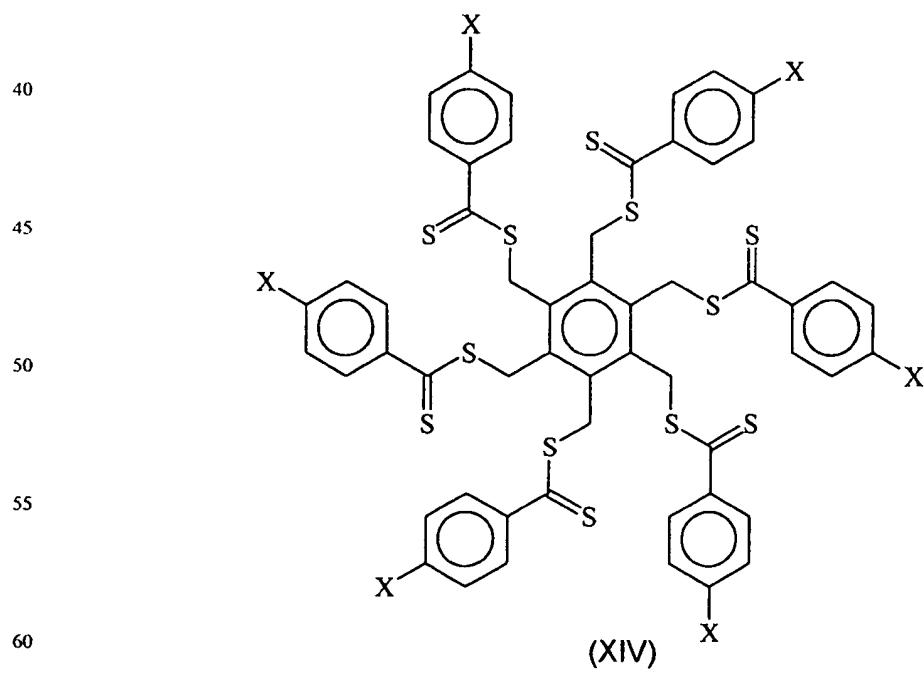
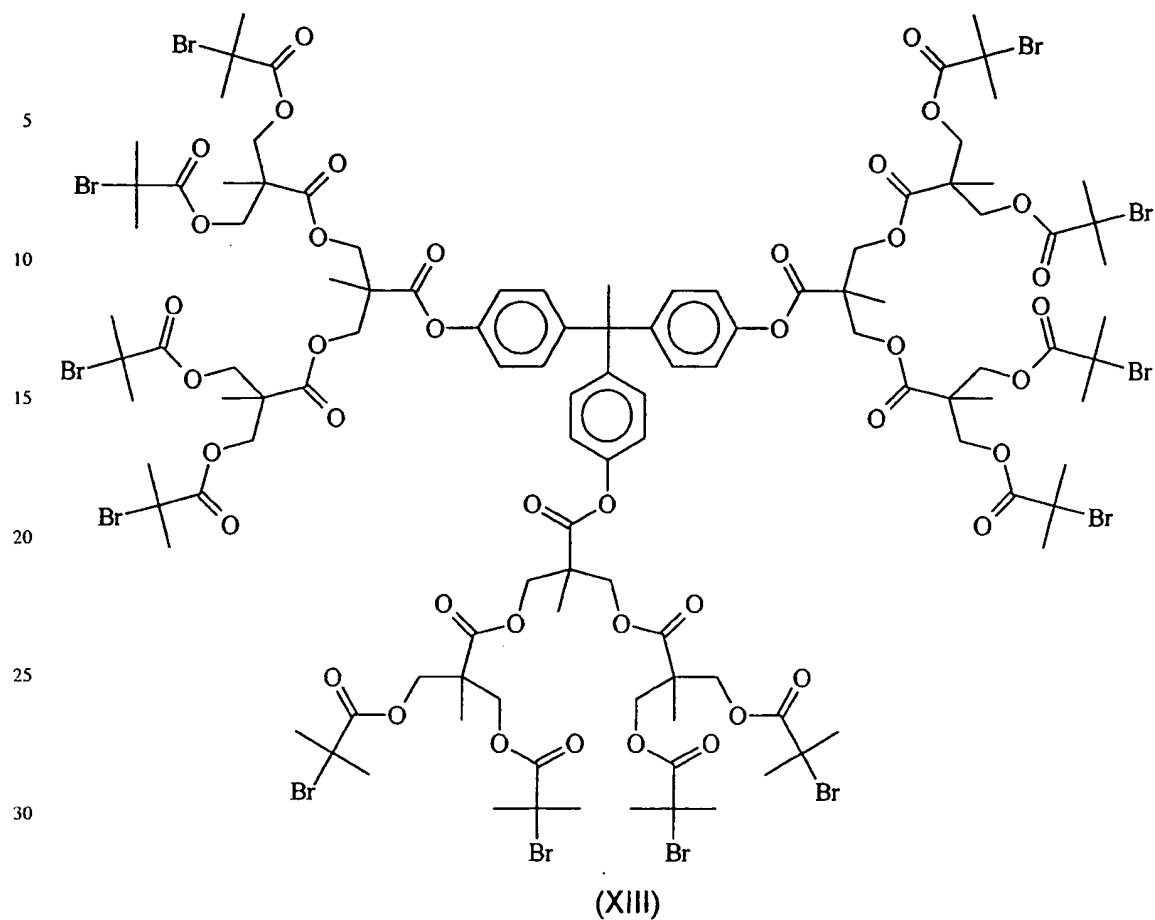
[0073] Die funktionelle Gruppe sollte aber in diesem Fall nicht den Polymerisationsprozess beeinflussen sondern an den Schwefelatomen verbleiben, damit diese Gruppe am Polymerkettenende eingebaut wird. Weiterhin kann die dibenzylische Gruppe weiter modifiziert und angepasst werden, um das Polymerisationsverhalten weiter zu verbessern. Hier sei nur exemplarisch auf die Patente WO 98/01478 A1 und WO 99/31144 A1 hingewiesen.

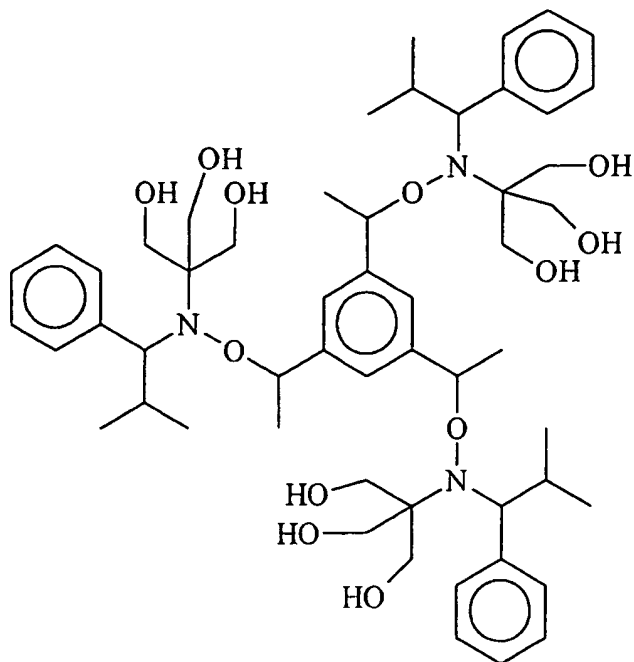
[0074] In Verbindung mit den obengenannten kontrolliert radikalisch verlaufenden Polymerisationen werden Initiatorsysteme bevorzugt, die zusätzlich weitere radikalische Initiatoren zur Polymerisation enthalten, insbesondere thermisch zerfallende radikalbildende Azo- oder Peroxo-initiatoren. Prinzipiell eignen sich hierfür jedoch alle für Acrylate bekannten üblichen Initiatoren. Die Produktion von C-zentrierten Radikalen ist im Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. E19a, S. 60ff beschrieben. Diese Methoden werden in bevorzugter Weise angewendet. Beispiele für Radikalquellen sind Peroxide, Hydroperoxide und Azoverbindungen. Als einige nicht ausschließliche Beispiele für typische Radikalinitiatoren seien hier genannt: Kaliumperoxodisulfat, Dibenzoylperoxid, Cumolhydroperoxid, Cyclohexanonperoxid, Cyclohexylsulfonylacetylperoxid, Di-tert-butylperoxid, Azodiisobutyronitril, Diisopropylpercarbonat, tert-Butylperoxoat, Benzpinacol. In einer sehr bevorzugten Variante wird als radikalischer Initiator 1,1'-Azo-bis-(cyclohexylnitril) (Vazo 88®, DuPont®) oder 2,2-Azo-bis-(2-methylbutannitril) (Vazo 67®, DuPont®) verwendet. Weiterhin können auch Radikalquellen verwendet werden, die erst unter UV-Bestrahlung Radikale freisetzen.

[0075] Diese Initiatoren sind aber auch für die anderen kontrolliert verlaufenden radikalischen Polymerisationsmethoden geeignet.

[0076] Beim konventionellen RAFT-Prozess wird zumeist nur bis zu geringen Umsätzen polymerisiert (WO 98/01478 A1), um möglichst enge Molekulargewichtsverteilungen zu realisieren. Durch die geringen Umsätze lassen sich diese Polymere aber nicht als Haftklebmassen und insbesondere nicht als Schmelzhaftkleber einsetzen, da der hohe Anteil an Restmonomeren die klebtechnischen Eigenschaften negativ beeinflusst, die Restmonomere im Aufkonzentrationsprozeß das Lösemittelrecyclat verunreinigen und die entsprechenden Selbstklebebänder ein sehr hohes Ausgasungsverhalten zeigen würden. Um diesen Nachteil niedriger Umsätze zu umgehen, wird in einer besonders bevorzugten Auslegung die Polymerisation mehrfach initiiert.

[0077] Zur Herstellung von mehrarmigen, sternförmigen oder dendritischen endfunktionalisierten Poly(meth)acrylaten lassen sich ebenfalls die oben beschriebenen Polymerisationsverfahren einsetzen. Durch Modifikation der initiierten Verbindung oder des Reglers sind solche Verbindungen leicht zugänglich. Die folgenden Strukturen zeigen exemplarisch geeignete Verbindungen, wobei die Verbindung XIII eine geeignete Substanz zur Herstellung eines 12-arm Poly(meth)acrylates via ATRP Technik ist, die Verbindung XIV zur Herstellung eines 6-arm Poly(meth)acrylates via RAFT Technik ist und die Verbindung XV zur Herstellung eines 3-arm Poly(meth)acrylates via Nitroxid-gesteuerter Reaktion ist.





(XV)

[0078] Die oben genannten Beispiele sollen nur exemplarischer Natur sein. Poly(meth)acrylate hergestellt aus Verbindung XIII lassen sich z. B. durch Umsetzung (Substitutionsreaktion) der endständigen Bromide in geeignete Endgruppen-funktionalisierte Poly(meth)acrylate umsetzen. Poly(meth)acrylate hergestellt aus Verbindung XIV besitzen bereits pro Polymerarm eine funktionelle Gruppe X als Endgruppe. Der Regler XIV kann aber diese funktionelle Gruppe auch an einer anderen Position an den endständigen Phenylringen tragen oder auch mehrere funktionelle Gruppen an den endständigen Phenylringen. Poly(meth)acrylate hergestellt aus Verbindung XV besitzt bereits als endständige funktionelle Gruppe pro Polymerarm 3-Hydroxygruppen, die zur Reaktion verwendet werden können.

[0079] Durch die Anzahl der für die kontrollierte radikalische Polymerisation funktionelle Gruppe lässt sich die Anzahl der erzeugten Arme steuern. Des weiteren lassen sich auch die funktionelle Gruppen austauschen, modifizieren oder gezielt substituieren. Durch diese Maßnahme kann z. B. die Kontrolle oder die Polymerisationsgeschwindigkeit erhöht oder erniedrigt werden. Weiterhin stellen alle oben genannten Polymerisationsmethoden nur beispielhafte Methoden zur Herstellung von Endgruppen-funktionalisierten Poly(meth)acrylaten dar. Es können aber auch alle dem Fachmann geläufigen Methoden zur kontrollierten Polymerisation eingesetzt werden, so lange sich mit dieser Polymerisationsmethode funktionelle Gruppen am Polymer einbringen lassen, besonders bevorzugt die Funktionalisierung am Poly(meth)acrylat-Kettenende.

[0080] Neben den kontrollierten radikalischen Methoden eignen sich auch noch weitere radikalische Polymerisationsmethoden zur Einführung von funktionellen Gruppen. Beispielhaft sei nur auf Thiol-geregelte Verbindungen hingewiesen, wobei die Thiole oder Dithioverbindungen ebenfalls funktionelle Gruppen X tragen können und somit Poly(meth)acrylate endfunktionalisieren. Weiterhin können durch den Initiator funktionelle Gruppen als Endgruppen in das Polymer eingebracht werden. Es existieren z. B. kommerzielle Azoinitiatoren, die freie Carbonsäuregruppen oder Hydroxygruppen tragen, die dann ebenfalls über die Polymerisation in das Polymer endständig eingebaut werden und zur Kopplungs- bzw. Vernetzungsreaktion genutzt werden können. Ein weitere Möglichkeit wäre die freie radikalische Polymerisation abzufangen und auf diesem Wege eine funktionelle Gruppe X einzubauen.

#### Komponente (b)

[0081] Komponente (b) wird zur Verknüpfung der Endgruppen-funktionalisierten Poly(meth)acrylate eingesetzt. Je nach Einsatzgebiet der herzustellenden Materialien besitzt Komponenten (b) unterschiedliche Eigenschaften. Für das erfinderische Verfahren ist jedoch essentiell, dass Komponente (b) zumindestens zwei endständige funktionelle Gruppen zur Reaktion mit Komponente (a) besitzt und diese funktionelle Gruppen eine chemische Reaktion mit der funktionellen Gruppe X von Komponente (a) eingehen. Durch die Vielzahl der möglichen Reaktionen können als Komponente (b) sowohl organische als auch anorganische Verbindungen eingesetzt werden. Für bestimmte Anwendungen werden ebenfalls Oligomere oder Polymere Verbindungen mit den entsprechenden funktionellen Gruppen Y eingesetzt.

[0082] Anorganische oder metallorganische Verbindungen werden sehr bevorzugt eingesetzt, um z. B. über Komplexierungen hochmolekulare Netzwerke der Komponente (a) aufzubauen. Im einfachsten Fall können dies Metallsalze sein, die mit Carbonsäuregruppen endfunktionalisierten Poly(meth)acrylate zur Reaktion gebracht werden. Als Metallsalze eignen sich z. B. Alkalimetallhalogenide oder Erdalkalimetallhalogenide. Es ist für das erfinderische Verfahren von Vorteil, wenn diese Salze im Poly(meth)acrylat A löslich sind. Einfache Beispiele, ohne Anspruch auf Vollständigkeit zu besitzen, sind LiBr, LiCl, KBr, KI, Magnesiumbromid oder Calciumbromid. Weiterhin können auch Übergangsmetallha-

- logenide eingesetzt werden, wie z. B. Zinkchlorid oder Zinkbromid. Zur Koordination von endgruppen-ständigen Carbonsäuregruppen eignen sich auch Metall-Chelat Komplexe, wie z. B. Aluminiumacetylacetonat, Titanacetylacetonat, Titanetetraisopropylat, Titanetetraäthylat, Zirkoniumacetylacetonat und Eisenacetylacetonat. Diese Reaktionen verlaufen bevorzugt in einem Bereich von oberhalb 100°C. Für die weitere Verarbeitung aus der Schmelze können reversible Reaktionen von großem Vorteil sein, d. h. die Metallsalze besitzen bei hohen Temperaturen nur schwache koordinative Wechselwirkungen und bilden bei Abkühlung auf Raumtemperatur oder Anwendungstemperatur starke ionische oder koordinative Bindungen aus. Durch diese Maßnahme lassen sich die Komponenten (a) und (b) leicht in der Schmelze vermischen und bilden z. B. für Anwendungen als Haftklebmasse nach der Beschichtung aus der Schmelze hochviskose und scherfeste Haftklebmassen mit dem Abkühlen auf den Träger.
- [0083] Für das erfindungsgemäße Verfahren kann es aber weiterhin von Vorteil sein, wenn die Komponente (b) erst nach dem Mischvorgang aktiviert wird.
- [0084] In einer weiteren sehr bevorzugten Auslegung der Erfindung werden für das erfindungsgemäße Verfahren organische Verbindungen mit zumindestens einem C-Atom und zwei funktionellen Gruppen Y eingesetzt. Einige Beispiele für Verbindungen mit einem C-Atom – ohne Anspruch auf Vollständigkeit zu besitzen – sind z. B. Malonsäure, Malonsäuredinitril und Methylendiamin. Beispiele für Verbindungen mit 2 C-Atomen und 2 funktionellen Gruppen Y sind Ethylenglykol und Bernsteinsäure. Beispiele für Verbindungen mit 3 C-Atomen für die Komponente (b) sind Glycerin, 1,3-Propandiol, Glutarsäure und 1,3-Diamino-propan. Beispiele für Verbindungen mit 4 C-Atomen sind 1,4-Butandiol, Adipinsäure, 1,2,4-Butantriol, Buten-1,4-diol, 1,2,3,4-Butantetracarbonsäure, 1,7-Octadien, Diethylentriamin und Adipinsäuredimethylester.
- [0085] Beispiele für Verbindungen mit 5 C-Atomen sind 1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)-ethan, 1,5-Pentandiol und 1,5-Diamino-pentan. Beispiele für Verbindungen mit 6 C-Atomen Triethylenglykol, Korksäure, 1,6-Diamino-hexan, 1,4-Diaminocyclohexan, 1,6-Diisocyanohexan, N,N'-Diallyl-weinsäurediamid und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan. Des weiteren können auch aromatische Komponenten (b) mit 6 C-Atomen, wie z. B. 1,2-Phenylendiamin, 1,3-Phenylendiamin, 1,4-Phenylendiamin, Hydrochinon, Brenzkatechin, Resorcin, Phthalsäure, Terephthalsäure, Pyromellitsäuredianhydrid, Pyromellitsäurediimid, Pyromellitsäure, 1,3-Dimercaptobenzol und N,N,N',N'-Tetramethyl-1,4-phenylendiamin. Weiterhin können Verbindungen mit bis zu 30 C Atomen eingesetzt werden, die aliphatisch oder aromatisch, Heterocyklen und andere cyclische Strukturen aufweisen, die ungesättigte Stellen beinhalten, die folgende Heteroatome enthalten können: N, B, O, F, Cl, Br, I, Si, Al, P, oder S. Die angegebenen Heteroatomen können auch in Verbindung miteinander vorliegen, z. B. in Form einer Phosphatgruppe, einer Sulfonat-Gruppe oder einer Nitro bzw. Nitroso-Gruppe. Auch die Kombination miteinander ist möglich, z. B. in Form von Peroxobindungen, Dithiobindungen und Diazabindungen.
- [0086] Für die thermische Aktivierung können neben der Reaktion von di- bzw. multifunktionellen Isocyanaten auch bevorzugt blockierte Isocyanate eingesetzt werden. Die Verbindungen besitzen als Komponente (b) den Vorteil, dass sie durch Energie (Wärme) thermisch zur Reaktion aktiviert werden können. Ein Überblick über blockierte Isocyanate wird in US 5,510,443 gegeben.
- [0087] Neben den niedermolekularen organischen Verbindungen lassen sich auch höher molekulare Verbindungen (Oligomere) oder Polymere als Komponente (b) einsetzen. Die Gruppe der Oligomere und Polymere kann z. B. Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyisobuten, Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylacetat, Polyurethan, Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polycaprolactam, Polycaprolacton, Polyester, Polybenzoate, Polysiloxane, Polyethylen/propylen copolymere, Polybutadien, Polyisopren, Polybuten, Polythiophen, Polyacetylen, Polyanthracen, Polysilane, Polyamide, Polycarbonate, Polyvinylalkohol, Polypropylenoxid, Polyethylenoxid, Polyphenylen, Polychloroprene sowie flourinierte Oligomere und Polymere umfassen. Alle diese Oligomere und Polymere sollten für die Verknüpfungsreaktion zumindestens zwei funktionelle Endgruppen Y aufweisen.

#### Reaktion der Komponenten (a) und (b)

- [0088] Es ist insbesondere im Sinne der Erfindung, das Verfahren dergestalt zu betreiben, daß die Komponenten (a) und (b) für die Verknüpfungsreaktion in einem Reaktor mit Vermischungsvorrichtung durchmischt wird. Die Kopplungsreaktion kann in Lösung oder in Reinsubstanz durchgeführt werden. Endgruppen-funktionalisierte Poly(meth)acrylate können somit in Lösung umgesetzt werden, wobei hier bevorzugt das zur Polymerisation eingesetzte Lösemittel verwendet wird oder aus der Schmelze. Zur Verarbeitung aus der Schmelze wird – falls die Komponente (a) aus Lösung hergestellt wird – das Lösemittel vom Polymer entfernt. Dies kann im einfachsten Fall durch Anlegen von Vakuum oder generell durch Abdestillieren geschehen. Zur Aufkonzentration eignen sich z. B. Aufkonzentrationsextruder, die scherarm betrieben werden, um Vergelungen während des Hotmelt-Prozesses zu vermeiden. Erfindungsgemäß wird das Lösemittel daher bevorzugt in einem Aufkonzentrationsextruder unter vermindertem Druck abgezogen, wozu beispielsweise Ein- oder Doppelschneckenextruder eingesetzt werden können, die bevorzugt das Lösemittel in verschiedenen oder gleichen Vakuumstufen abdestillieren und über eine Feedvorwärmung verfügen. Für den Hotmelt-Prozess wird die Komponente (a) bevorzugt zu größer 99.5% aufkonzentriert. Für die Durchführung der Verknüpfungsreaktion lassen sich unterschiedliche Reaktoren verwenden. Hier ist besonders die Anfangviskosität der einzelnen Komponenten sowie die Viskosität nach der Verknüpfungsreaktion von entscheidender Bedeutung. Für die Durchführung in hochviskosen Medium eignen sich besonders bevorzugt Extruder beziehungsweise Cokneter. Mischaggregate können ebenfalls sein Zweischneckenextruder oder auch Ringextruder sein. In einer sehr vorteilhaften Weiterentwicklung der Erfindung findet die Zuführung der Komponenten (Compoundierung) und die Behandlung (Reaktionsführung) in demselben Reaktor statt, vorteilhaft in einem Extruder. Dies kann auch der Extruder sein, in dem bereits der Aufkonzentrationsschritt durchgeführt wurde.
- [0089] Als für die Reaktion mit sehr viskosen Komponenten sehr geeignet haben sich ein Doppelschneckenextruder (z. B. Werner & Pfleiderer oder Welding Engineers) oder ein Cokneter (z. B. Buss) herausgestellt. In diesen Reaktoren werden durch Verfahrenslänge, Durchsatz (Drehzahl), Knettemperatur und Menge eventuell eingesetzter Katalysatoren die optimalen Reaktionsbedingungen eingestellt. Durch gute Vermischung der Reaktionskomponenten läßt sich die Ver-

weilzeit im Reaktor optimieren.

**[0090]** Entsprechend der Fließviskosität der eingesetzten Komponenten verläuft die Reaktion bei erhöhten Temperaturen. Die Temperaturen werden für hochviskose Systeme zwischen 80 und 200°C gewählt, in einem besonders bevorzugten Bereich zwischen 110 und 160°C.

**[0091]** Für das erfindungsgemäße Verfahren kann es ebenfalls von Vorteil sein, das Molekulargewicht der Komponenten – insbesondere von dem Endgruppen-funktionalisierten Poly(meth)acrylat – zu variieren um die Verarbeitbarkeit in der Schmelze zu verbessern. So läßt sich z. B. durch Reduktion des Molekulargewichtes die Fließviskosität herabsetzen und somit die Reaktionsfreudigkeit erhöhen. Ein weiterer Punkt ist die Verarbeitbarkeit unter Scherung im Extruder, da niederviskosere und niedermolekulare Polymere leichter im Extruder verarbeitbar sind und die eingebrachte Scherung somit stark reduziert wird.

**[0092]** Es ist für das erfinderische Verfahren von Vorteil, einen kontinuierlichen Verfahrensablauf zu wählen und/oder einzelne Schritte hiervon im In-line Prozeß zu betreiben. Möglich ist aber auch die diskontinuierliche Verfahrensführung.

**[0093]** Für die Kopplung aus Lösung oder von sehr niederviskosen Komponenten werden in der Regel andere Reaktoren eingesetzt. In einem sehr einfachen Fall eignen sich z. B. Mischköpfe, wie sie aus der 2 K Polyurethantechnik bekannt sind. Hier werden die beiden Komponenten in einer Kammer zusammengeführt, wobei durch die Strömung oder Druck eine sehr schnelle und effiziente Vermischung der beiden Komponenten eintritt. Die Reaktion beginnt in der Mischkammer und kann aber auch im folgenden Verarbeitungsprozess weiterlaufen. Weiterhin eignen sich zur Reaktion z. B. aus Lösung auch ganz konventionelle Rührkessel, die zur Durchmischung mit unterschiedlichen Rührern versehen sein können. Als Rührer lassen sich z. B. Ankerrührer, Propellerrührer oder MIG-Rührer einsetzen, wobei auch hier wiederum die Viskosität ein entscheidender Faktor ist. Insgesamt eignen sich alle dem Fachmann geläufigen Mischeinrichtungen.

**[0094]** Für die Verknüpfungsreaktion kann weiterhin ein erfinderischer Vorteil sein, wenn die Mischeinrichtungen beheizbar sind und somit thermische Energie eingeführt werden kann, die die Verknüpfungsreaktion ermöglicht oder beschleunigt. Der Energiebedarf ist dabei von mehreren Faktoren abhängig, wie z. B. der Aktivierungsenergie der chemischen Reaktion und dem Molekulargewicht der einzelnen Komponenten.

**[0095]** Einen weiteren verfahrensspezifischen Parameter stellt die Reaktionszeit dar. Auch die Reaktionszeit variiert von der Reaktivität der einzelnen Komponenten, der Temperaturführung und der Viskosität. Dementsprechend kann die Reaktionszeit in der Regel z. B. durch Temperaturerhöhung verkürzt werden.

**[0096]** In einer speziellen Auslegung des erfinderischen Verfahrens werden die Komponenten (a) und (b) nur vermischt und an einem späteren Verfahrenszeitpunkt zur Reaktion gebracht.

**[0097]** Ein Beispiel ist die Verarbeitung der Komponenten (a) und (b) in einem Spritzgiessverfahren, wobei nach der Ausformung dann gehärtet wird und so die Form erhalten bleibt.

**[0098]** Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es von Vorteil, wenn der Umsatz der Verknüpfungsreaktionen möglichst quantitativ verläuft. Dennoch ist die Reaktivität, insbesondere bei der Verknüpfung von hochmolekularen Komponenten, häufig gering, so dass nur bedeutend geringere Umsätze realisiert werden können. Vielmehr besteht in einigen Fällen die Möglichkeit von Nebenreaktionen. Für das erfindungsgemäße Verfahren sollte zumindestens eine Verknüpfungsreaktion zwischen einer funktionellen Gruppe X und Y erfolgreich ablaufen. Insbesondere für die Umsetzung von niedermolekularen Komponenten ist es für das erfinderische Verfahren von Vorteil, wenn ein höherer Umsatz von größer 50% erzielt wird. In einer besonders bevorzugten Auslegung werden Umsätze von größer 75% bezogen jeweils auf die reaktiven Gruppen erzielt.

**[0099]** Für die Herstellung einer Haftklebemasse nach dem oben beschriebenen Verfahren kann es von Vorteil sein, die Komponenten (a) oder (b) vor oder nach der Verknüpfungsreaktion mit Klebharzen abzumischen. Prinzipiell lassen sich alle in den entsprechenden Polymeren löslichen Harze verwenden. Geeignete Klebharze umfassen unter anderem Kolophonium und Kolophoniumderivate (Kolophoniumester, auch durch z. B. Disproportionierung oder Hydrierung stabilisierte Kolophoniumderivate), Polyterpenharze, Terpenphenolharze, Alkylphenolharze, aliphatische, aromatische und aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffharze, um nur einige zu nennen. Vorrangig werden solche Harze gewählt, die vorzugsweise mit der Komponente (a) verträglich sind. Der Gewichtsanteil der Harze beträgt typischerweise bis zu 40 Gew.%, mehr bevorzugt bis zu 30 Gew.%. Weiterhin können optional Weichmacher (Plastifizierungsmittel), Füllstoffe (z. B. Fasern, Ruß, Zinkoxid, Titandioxid, Kreide, Voll- oder Hohlglaskugeln, Mikrokugeln aus anderen Materialien, Kieselsäure, Silikate), Keimbildner, Blähmittel, Compoundierungsmittel und/oder Alterungsschutzmittel, z. B. in Form von primären und sekundären Antioxidantien oder in Form von Lichtschutzmitteln zugesetzt werden.

**[0100]** In einer bevorzugten Auslegung der Erfindung wird nach der Verknüpfungsreaktion der Komponenten (a) und (b) das hergestellte Polymer nochmal mit actinischer Strahlung vernetzt.

**[0101]** Zusätzliche Vernetzungen sind in der Regel besonders sinnvoll, wenn die nach den obengenannten Verfahren hergestellten Polymere linear verknüpft worden sind. Des weiteren kann es aber von Vorteil sein, bereits durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellte und vernetzte Polymere zusätzlich zu vernetzen und bestimmte Produkteigenschaften zu erreichen. Dies gilt insbesondere für Lackanwendungen, da zur Aushärtung hohe Vernetzungsgrade erforderlich sind.

**[0102]** Zur optionalen Vernetzung mit UV-Licht werden optional der Komponente (a) und/oder (b) vor oder nach der Verknüpfungsreaktion UV-absorbierende Photoinitiatoren zugesetzt. Nützliche Photoinitiatoren, welche sehr gut zu verwenden sind, sind Benzoinether, wie z. B. Benzoinmethylether und Benzoinisopropylether, substituierte Acetophenone, wie z. B. 2,2-Diethoxyacetophenon (erhältlich als Irgacure 651® von Fa. Ciba Geigy®), 2,2-Dimethoxy-2-phenyl-1-phenylethanon, Dimethoxyhydroxyacetophenon, substituierte  $\alpha$ -Ketole, wie z. B. 2-Methoxy-2-hydroxypropionphenon, aromatische Sulfonylchloride, wie z. B. 2-Naphthyl sulfonylchlorid, und photoaktive Oxime, wie z. B. 1-Phenyl-1,2-propandion-2-(O-ethoxycarbonyl)oxim.

**[0103]** Die oben erwähnten und weitere einsetzbare Photoinitiatoren, unter anderem vom Typ Norrish I oder Norrish II, können folgenden Reste enthalten: Benzophenon-, Acetophenon-, Benzil-, Benzoin-, Hydroxyalkylphenon-, Phenyl-

cyclohexylketon-, Anthrachinon-, Trimethylbenzoylphosphinoxid-, Methylthiophenylmorpholinketon-, Aminoketon-, Azobenzoin-, Thioxanthon-, Hexarylhisimidazol-, Triazin-, oder Fluorenon, wobei jeder dieser Reste zusätzlich mit einem oder mehreren Halogenatomen und/oder einer oder mehreren Alkyloxygruppen und/oder einer oder mehreren Aminogruppen oder Hydroxygruppen substituiert sein kann. Ein repräsentativer Überblick wird von Fouassier: "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications", Hanser-Verlag, München 1995, gegeben. Ergänzend kann Carroy et al. in "Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints", Oldring (Hrsg.), 1994, SITA, London zu Rate gezogen werden.

[0104] Prinzipiell ist es auch möglich, Polymere nach der Verknüpfungsreaktion mit Elektronenstrahlen zu vernetzen. Typische Bestrahlungsvorrichtungen, die zum Einsatz kommen können, sind Linearkathodensysteme, Scannersysteme bzw. Segmentkathodensysteme, sofern es sich um Elektronenstrahlbeschleuniger handelt. Eine ausführliche Beschreibung des Stands der Technik und die wichtigsten Verfahrensparameter findet man bei Skelhorne, Electron Beam Processing, in Chemistry and Technology of UV and EB formulation for Coatings, Inks and Paints, Vol. 1, 1991, SITA, London. Die typischen Beschleunigungsspannungen liegen im Bereich zwischen 50 kV und 500 kV, vorzugsweise 80 kV und 300 kV. Die angewandten Streudosen bewegen sich zwischen 5 bis 150 kGy, insbesondere zwischen 20 und 100 kGy.

[0105] Zur optionalen Vernetzung mit actinischer Strahlung werden optional der Komponente (a) und/oder (b) vor oder nach der Verknüpfungsreaktion di- oder multifunktionelle Vinylverbindungen, in einer bevorzugten Auslegung di- oder multifunktionelle Methacrylate, in einer sehr bevorzugten Auslegung di- oder multifunktionelle Acrylate zugesetzt.

[0106] Die erfindungsgemäßen Polymere lassen sich bevorzugt zur Herstellung von Haftklebebandern einsetzen. Je nach Polymerzusammensetzung eignen sich diese Polymere aber auch für Folienanwendungen, als Releaselacke oder als Haftklebemassen. Hoch halogenierte Polymere könnten aber auch beispielsweise als Flammenschutzmittel eingesetzt werden. Weiterhin lassen sich die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere auch als Hitze-aktivierbare Haftklebemassen einsetzen. Für dieses Einsatzgebiet sollte das Polymer einen Glasübergangstemperatur von größer 25°C besitzen. Für die Polymere mit einem engen Polymernetzwerk sind auch Anwendungen im Lackbereich möglich. Polymere mit einer hohen Glasübergangstemperatur hergestellt nach dem erfinderischen Verfahren lassen sich ebenfalls als Thermoplaste einsetzen. Bei geeigneter Wahl der Komponente (b) sind auch elektrisch leitende Polymere möglich. Z. B. könnten auch Polymere hergestellt werden, die unter Strom Licht emittieren.

#### Prüfmethoden

##### A. Scherstandzeiten

[0107] Die Prüfung erfolgte gemäß PSTC-7. Auf eine 25 µm dicke PET-Folie wird eine 50 µm dicke Haftklebeschicht aufgebracht. Ein 1,3 cm breiter Streifen dieses Musters wird auf einem polierten Stahlplättchen auf einer Länge von 2 cm mit einer 2 kg-Rolle durch dreimaliges doppeltes Überrollen verklebt. Die Plättchen werden für 30 min unter Testbedingungen (Temperatur und Luftfeuchtigkeit), aber ohne Last equilibriert. Dann wird das Testgewicht angehängt, so daß eine Scherbeanspruchung parallel zur Verklebungsfläche entsteht, und die Zeit gemessen, bis die Verklebung versagt. Ist eine Haltezeit von 10.000 min erreicht, so wird der Versuch vor Versagen der Klebbindung abgebrochen.

##### B. Klebkraft

[0108] Die Prüfung der Schälfestigkeit (Klebkraft) erfolgte gemäß PSTC-1. Auf eine 25 µm dicke PET-Folie wird eine 50 µm dicke Haftklebeschicht aufgebracht. Ein 2 cm breiter Streifen dieses Musters wird auf einer Stahlplatte durch dreimaliges doppeltes Überrollen mittels einer 2 kg Rolle verklebt. Die Stahlplatte wird eingespannt und der Selbstklebestreifen über sein freies Ende an einer Zugprüfmaschine unter einem Schälwinkel von 180° abgezogen.

##### C. Gelpermeationschromatographie GPC

[0109] Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes  $M_w$  und der Polydispersität PD erfolgte durch die Firma Polymer Standards Service in Mainz. Als Eluent wurde THF mit 0.1 Vol.-% Trifluoressigsäure eingesetzt. Die Messung erfolgte bei 25°C. Als Vorsäule wurde PSS-SDV, 5 µ,  $10^3$  Å, ID 8.0 mm × 50 mm verwendet. Zur Auftrennung wurden die Säulen PSS-SDV, 5 µ,  $10^3$  sowie  $10^5$  und  $10^6$  mit jeweils ID 8.0 mm × 300 mm eingesetzt. Die Probenkonzentration betrug 4 g/l, die Durchflußmenge 1.0 ml pro Minute. Es wurde gegen PMMA-Standards gemessen.

##### D. Gelanteil

[0110] Die sorgfältig getrockneten lösungsmittelfreien Klebstoffproben werden in ein Vliestütchen aus Polyethylen (Tyvek-Vlies) eingeschweißt. Aus der Differenz der Probengewichte vor der Extraktion und nach der Extraktion durch Toluol wird der Gelwert, also der nicht in Toluol lösliche Gewichtsanteil des Polymers bestimmt.

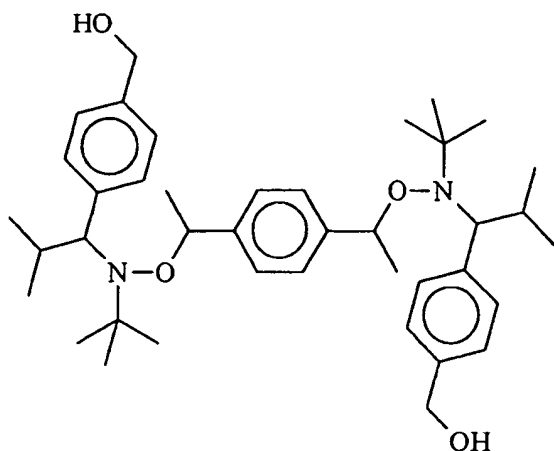
#### Prüfmusterherstellung

##### Herstellung eines RAFT-Reglers

[0111] Die Herstellung des Reglers Bis-2,2'-phenylethyltrithiocarbonats (VIII) erfolgte ausgehend von 2-Phenylethylbromid mit Dischwefelkohlenstoff und Natriumhydroxid nach einer Vorschrift von Synth. Comm., 1988, 18 (13), 1531. Ausbeute 72%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 7,20–7,40 ppm (m, 10 H); 3,81 ppm (m, 1 H); 3,71 ppm (m, 1 H); 1,59 ppm (d, 3 H); 1,53 ppm (d, 3 H).

## (a) Herstellung des difunktionellen Alkoxyamins (XVII)

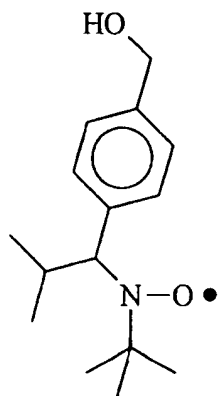
[0112] Es wurde analog der Versuchsvorschrift aus Journal of American Chemical Society, 1999, 121 (16), 3904 vorgegangen. Als Ausgangsstoffe wurden 1,4-Divinylbenzol und Nitroxid (XVI) eingesetzt. 5



(XVII)

## (b) Herstellung des Nitroxids (XVIII)

[0113] Es wurde analog der Versuchsvorschrift aus Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry, 2000, (38), 4749 vorgegangen. 30



(XVIII)

## Monomere

[0114] Die Monomere für die Nitroxid-gesteuerten Polymerisationen wurden zuvor destillativ gereinigt und unter Stickstoff gelagert. Hydroxyethylacrylat wurde ebenfalls destillativ gereinigt und anschließend unter Argonatmosphäre bei  $-20^{\circ}\text{C}$  gelagert. 55



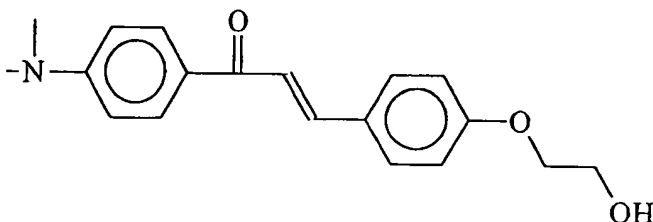
Handelsname	Struktur	Hersteller
Vazo 67®	2,2'-Azobis-(2-methylbutannitril)	DuPont
Vazo 64®	2,2'-Azo-bis-(isobuttersäurenitril)	DuPont
Starburst® (PAMAM)	Dendrimer mit 16 Aminogruppen (Generation 2) und ein $M_w$ von ca. 3256 g/mol	Sigma-Aldrich
Esacure KIP 150®	oligomerer multifunktionaler Photoinitiator	Fa. Lamberti

## Amin-funktionalisierter UV-Photoinitiator

## 3-[4-(Dimethylamino)phenyl]-1-[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]-2-propen-1-on (XIX)

[0115] Eine Mischung aus 15 g 2-Bromethanol, 16,3 g p-Hydroxyacetophenon und 5,3 g Natriumhydroxid in 100 ml Dimethylformamid (DMF) wurde für 15 Stunden auf 150°C erhitzt. Anschließend schüttete die Mischung in Wasser und extrahierte das Produkt mit Dichlormethan aus. Folgende Vakuumdestillation lieferte 11,4 g eines weißen Feststoffs (4-(2-Hydroxyethoxy)acetophenon).

[0116] In einer zweiten Reaktion wurde eine Mischung aus 8,3 g p-Dimethylaminobenzaldehyd, 10,0 g 4-(2-Hydroxyethoxy)acetophenon und 2,5 g Natriumhydroxid in 100 ml Methanol unter Reflux für 10 Stunden erwärmt. Anschließend kühlte man mit einem Eisbad, filterte die Reaktionsmischung und spülte den abfiltrierten Feststoff mit kaltem Methanol. Dann wurde das Produkt im Vakuumtrockenschrank bei 40°C und 10 Torr getrocknet. Es konnten 10,2 g weißen Feststoffs isoliert werden. Der Schmelzpunkt lag bei 128°C (verg. US 4,565,769, Smp.: 127–128,5°C)



(XIX)

## Herstellung eines funktionalisierten RAFT-Reglers S,S-Di-(benzyl-4-phenylelessigsäure)trithiocarbonat (XX)

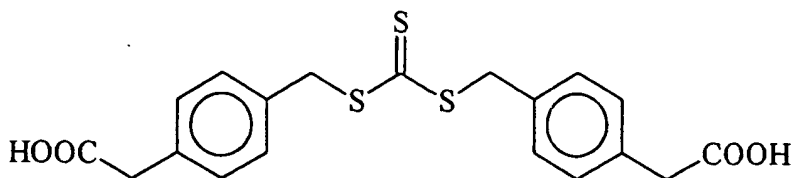
[0117] In 20 ml einer wässrigen Lösung wurden 5 g 4-Bromomethyl-phenylelessigsäure mit 5 ml 33%iger Natronlauge unter Rühren langsam deprotoniert.

[0118] Parallel dazu wurden in einem Dreihalskolben 10 ml Schwefelkohlenstoff, 10 ml 33%-ige Natronlauge sowie 0,92 g n-Butylammoniumhydrogensulfat vorgelegt. Durch starkes Rühren färbte sich die Emulsion von braun zu blutrot. Anschließend wurde die oben hergestellte Lösung langsam portionsweise hinzugegeben. Die Emulsion färbte sich gelb. Nach vollständiger Reaktion (ca. 48 Reaktionszeit) wurden beide Phasen im Scheidetrichter voneinander getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Siedegrenzbenzin mehrfach extrahiert. Dann werden die organischen Phasen vereinigt und mehrfach mit 0,1 N Salzsäure ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und dann am Rotationsverdampfer vom Lösemittel befreit. Es bleibt eine ölige rotgelbe Flüssigkeit zurück. Die Ausbeute betrug 90%.

IR: 1065  $\text{cm}^{-1}$  (C=S)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7,34 (8 H, m); 4,65 (4 H, s); 3,61 (4 H, s)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 223 (SC(S)S); 178,2 (COOH)



(XX)

## Durchführung des Hotmeltprozesses im Meßknetzer

[0119] Die Compoundierung der Schmelzhafklener wurde mit dem Meßknetzer Rheomix 610p der Fa. Haake durchgeführt. Als Antriebseinheit stand das Gerät Rheocord RC 300p zur Verfügung. Gesteuert wurde das Gerät mit der Software PolyLab System. Der Knetzer wurde jeweils mit 52 g reiner Acrylschmelzhafklebmasse (~80% Füllgrad) befüllt. Die Versuche wurden bei einer Knettemperatur von 140°C, einer Umdrehungszahl von 40 U/min und einer Knetzeit von 15 Minuten durchgeführt.

## Referenz 1

[0120] In einem für radikalische Polymerisationen konventionellen 2 L Glasreaktor wurden 40 g Acrylsäure, 0,4 g Bis-2,2'-phenylethyltrithiocarbonat und 160 g DMF vorgegeben. Unter Rühren mit einem Ankerrührer wurde bei Raumtemperatur 1 h mit Stickstoffgas inertisiert. Anschließend wurde über ein Ölbad auf 58°C Innentemperatur erhitzt und dann 0,2 g Vazo 64™ (Fa. DuPont) (2,2'-Azo-bis-(isobuttersäurenitril)) in 5 g DMF gelöst hinzugegeben. Nach 24 h Polymerisationszeit wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und DMF am Rotationsverdampfer abdestilliert. Die Analyse via GPC (Test C, PMMA Standards) ergab ein Molekulargewicht  $M_n$  von 2820 g/mol und  $M_w$  von 7540 g/mol.

[0121] Anschließend wurde dieses oligomere Polyacrylat 300 g 2-Ethylhexylacrylat, 60 g Methylacrylat, 150 g Aceton/n-Butanol (7 : 3) gelöst und nach 1 h Inertisierung mit Stickstoffgas wiederum auf 58°C Innentemperatur erhitzt. Bei dieser Temperatur erfolgt ein Zugabe von 0,2 g Vazo 64™ (Fa. DuPont) (2,2'-Azo-bis-(isobuttersäurenitril)) gelöst in 5 g Aceton. Die Polymerisation wurde bei einer konstanten Außentemperatur von 70°C durchgeführt. Nach 6 h Reaktionszeit wurde mit 80 g Aceton verdünnt. Nach 24 h Reaktionszeit erfolgte wiederum eine Zugabe von 0,2 g Vazo 64™ (Fa. DuPont) (2,2'-Azo-bis-(isobuttersäurenitril)) gelöst in 5 g Aceton. Nach 30 h wurde mit 50 g Aceton verdünnt. Die Polymerisation wurde durch Abkühlen auf Raumtemperatur nach 48 h Reaktionszeit abgebrochen. Die Analyse via GPC (Test C, PMMA Standards) ergab ein Molekulargewicht  $M_n$  von 166.000 g/mol und  $M_w$  von 421.000 g/mol.

[0122] Anschließend wurde das Lösemittel im Trockenschrank bei 60°C und 10 torr Vakuum entfernt und eine 30%ige Lösung in Aceton hergestellt. Diese Lösung wurde auf eine geprimerte 23 µm dicke PET-Folie aufgetragen. Nach Trocknen für 10 Minuten bei 120°C im Trockenschrank betrug der Masseauftrag des Polymers 50 g/m<sup>2</sup>. Zur Überprüfung der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

## Beispiel 1

[0123] In einem für radikalische Polymerisationen konventionellen 2 L Glasreaktor wurden 40 g Acrylsäure, 0,4 g Bis-2,2'-phenylethyltrithiocarbonat und 160 g DMF vorgegeben. Unter Rühren mit einem Ankerrührer wurde bei Raumtemperatur 1 h mit Stickstoffgas inertisiert. Anschließend wurde über ein Ölbad auf 58°C Innentemperatur erhitzt und dann 0,2 g Vazo 64™ (Fa. DuPont) (2,2'-Azo-bis-(isobuttersäurenitril)) in 5 g DMF gelöst hinzugegeben. Nach 24 h Polymerisationszeit wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und DMF am Rotationsverdampfer abdestilliert. Die Analyse via GPC (Test C, PMMA Standards) ergab ein Molekulargewicht  $M_n$  von 2820 g/mol und  $M_w$  von 7540 g/mol.

[0124] Anschließend wurde dieses oligomere Polyacrylat 300 g 2-Ethylhexylacrylat, 60 g Methylacrylat, 150 g Aceton/n-Butanol (7 : 3) gelöst und nach 1 h Inertisierung mit Stickstoffgas wiederum auf 58°C Innentemperatur erhitzt. Bei dieser Temperatur erfolgt ein Zugabe von 0,2 g Vazo 64™ (Fa. DuPont) (2,2'-Azo-bis-(isobuttersäurenitril)) gelöst in 5 g Aceton. Die Polymerisation wurde bei einer konstanten Außentemperatur von 70°C durchgeführt. Nach 6 h Reaktionszeit wurde mit 80 g Aceton verdünnt. Nach 24 h Reaktionszeit erfolgte wiederum eine Zugabe von 0,2 g Vazo 64™ (Fa. DuPont) (2,2'-Azo-bis-(isobuttersäurenitril)) gelöst in 5 g Aceton. Nach 30 h wurde mit 50 g Aceton verdünnt. Die Polymerisation wurde durch Abkühlen auf Raumtemperatur nach 48 h Reaktionszeit abgebrochen. Die Analyse via GPC (Test C, PMMA Standards) ergab ein Molekulargewicht  $M_n$  von 166.000 g/mol und  $M_w$  von 421.000 g/mol.

[0125] Anschließend wurde das Lösemittel im Trockenschrank bei 60°C und 10 Torr Vakuum entfernt, eine 30%ige Lösung in Aceton hergestellt und 2 Gew.% Aluminiumacetylacetonat bezogen auf das Polymer in einer 3%-igen Lösung in Aceton zum Polymer beigemischt und diese aus Lösung auf eine geprimerte 23 µm dicke PET-Folie aufgetragen. Nach Trocknen für 10 Minuten bei 120°C im Trockenschrank betrug der Masseauftrag des Polymers 50 g/m<sup>2</sup>. Zur Überprüfung der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

## Beispiel 2

[0126] Zur Durchführung von Beispiel 2 wurde analog Beispiel 1 vorgegangen. Nach Herstellung der 30%-igen Lösung in Aceton wurde das Polymer mit 2,5 Gew.% 3-(2-Aminoethylamino)-propylamin umgesetzt und diese Lösung auf

eine geprimerte 23 µm dicke PET-Folie aufgetragen. Nach Trocknen für 10 Minuten bei 120°C im Trockenschrank betrug der Masseauftrag des Polymers 50 g/m<sup>2</sup>. Zur Überprüfung der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

5

## Beispiel 3

- [0127] In einem für konventionelle radikalische Polymerisationen 1 L Glasreaktor wurden 500 g Butylacrylat, 50 g Methylacrylat, 50 g N-tert.-Butylacrylamid und 1,480 g des difunktionellen Alkoxyamins (XVII) hinzugegeben. Bevor die Reaktion gestartet wird, wird die gesamte Mischung mehrmals auf -78°C herabgekühlt und entgast. Anschließend wird in dem druckfesten Behälter unter Druck auf 120°C erhitzt. Die Polymerisation wird nach 48 h abgebrochen, wobei zur Isolierung und Aufreinigung des Polymers das Polymer in Dichlormethan gelöst und anschließend in auf -78°C abgekühltes Methanol gefällt wird. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert. Das erhaltene Produkt wurde im Vakuumtrockenschrank bei 10 Torr und 45°C 12 Stunden lang aufkonzentriert. Die Analyse via GPC (Test C, PMMA Standards) ergab ein Molekulargewicht  $M_n$  von 74.000 g/mol und  $M_w$  von 123.000 g/mol.
- [0128] Anschließend wurde das Polymer in THF gelöst und mit 2 Gew.% 4-Methyl-m-phenylendiisocyanat bezogen auf das Polymer vermischt. Diese Lösung wurde auf eine geprimerte 23 µm dicke PET-Folie aufgetragen. Nach Trocknen für 15 Minuten bei 140°C im Trockenschrank betrug der Masseauftrag des Polymers 50 g/m<sup>2</sup>. Zur Überprüfung der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

20

## Beispiel 4

- [0129] Zur Herstellung des Polymers wurde analog Beispiel 3 vorgegangen. Anschließend wurde das Polymer in THF gelöst und mit 2 Gew.% 1,2,7,8-Diepoxyoctan und 0,05 Gew.% Zinkchlorid umgesetzt. Diese Lösung wurde auf eine geprimerte 23 µm dicke PET-Folie aufgetragen. Nach Trocknen für 15 Minuten bei 140°C im Trockenschrank betrug der Masseauftrag des Polymers 50 g/m<sup>2</sup>. Zur Überprüfung der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

## Beispiel 5

- [0130] In einem für radikalische Polymerisationen konventionellen 2 L Glasreaktor wurden 40 g Dimethylaminoethylacrylat, 0,4 g Bis-2,2'-phenylethyltrithiocarbonat und 100 g Aceton vorgegeben. Unter Rühren mit einem Ankerrührer wurde bei Raumtemperatur 1 h mit Stickstoffgas inertisiert. Anschließend wurde über ein Ölbad auf 58°C Innentemperatur erhitzt und dann 0,2 g Vazo 64<sup>TM</sup> (Fa. DuPont) (2,2'-Azo-bis-(isobuttersäurenitril)) in 5 g Aceton gelöst hinzugegeben. Nach 24 h Polymerisationszeit wurden wiederum 0,2 g Vazo 64<sup>TM</sup> (Fa. DuPont) (2,2'-Azo-bis-(isobuttersäurenitril)) in 5 g Aceton gelöst hinzugegeben. Nach 48 h Reaktionszeit wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und Aceton am Rotationsverdampfer abdestilliert. Die Analyse via GPC (Test C, PMMA Standards) ergab ein Molekulargewicht  $M_n$  von 4850 g/mol und  $M_w$  von 8790 g/mol.
- [0131] Anschließend wurde dieses oligomere Polyacrylat 300 g 2-Ethylhexylacrylat, 60 g Methylacrylat, 150 g Aceton gelöst und nach 1 h Inertisierung mit Stickstoffgas wiederum auf 58°C Innentemperatur erhitzt. Bei dieser Temperatur erfolgt ein Zugabe von 0,2 g Vazo 64<sup>TM</sup> (Fa. DuPont) (2,2'-Azo-bis-(isobuttersäurenitril)) gelöst in 5 g Aceton. Die Polymerisation wurde bei einer konstanten Außentemperatur von 70°C durchgeführt. Nach 6 h Reaktionszeit wurde mit 80 g Aceton verdünnt. Nach 24 h Reaktionszeit erfolgte wiederum eine Zugabe von 0,2 g Vazo 64<sup>TM</sup> (Fa. DuPont) (2,2'-Azo-bis-(isobuttersäurenitril)) gelöst in 5 g Aceton. Nach 30 h wurde mit 50 g Aceton verdünnt. Die Polymerisation wurde durch Abkühlen auf Raumtemperatur nach 48 h Reaktionszeit abgebrochen. Die Analyse via GPC (Test C, PMMA Standards) ergab ein Molekulargewicht  $M_n$  von 134.000 g/mol und  $M_w$  von 376.000 g/mol.
- [0132] Anschließend wurde das Lösemittel im Trockenschrank bei 60°C und 10 Torr Vakuum entfernt, eine 30%ige Lösung in Aceton hergestellt und mit 3 Gew.% Adipinsäure versetzt. Dann wurde aus Lösung auf eine geprimerte 23 µm dicke PET-Folie aufgetragen. Nach Trocknen für 10 Minuten bei 130°C im Trockenschrank betrug der Masseauftrag des Polymers 50 g/m<sup>2</sup>. Zur Überprüfung der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

50

## Beispiel 6

- [0133] In einem für radikalische Polymerisationen konventionellen 2 L Glasreaktor wurden 360 g 2-Ethylhexylacrylat, 40 g Methylacrylat, 40 g Isobornylacrylat, 0,6 g S,S-Di-(benzyl-4-phenylelessigsäure)trithiocarbonat (XX) und 150 g Aceton vorgegeben. Unter Rühren mit einem Ankerrührer wurde bei Raumtemperatur 1 h mit Stickstoffgas inertisiert. Anschließend wurde über ein Ölbad auf 58°C Innentemperatur erhitzt und dann 0,2 g Vazo 64<sup>TM</sup> (Fa. DuPont) (2,2'-Azo-bis-(isobuttersäurenitril)) in 5 g Aceton gelöst hinzugegeben. Nach 24 h Polymerisationszeit wurden 0,2 g Vazo 64<sup>TM</sup> (Fa. DuPont) (2,2'-Azo-bis-(isobuttersäurenitril)) in 5 g Aceton gelöst hinzugegeben. Nach 48 h Reaktionszeit wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Analyse via GPC (Test C, PMMA Standards) ergab ein Molekulargewicht  $M_n$  von 125200 g/mol und  $M_w$  von 187500 g/mol.
- [0134] Anschließend wurde dieses Polyacrylat zu einer 30%-igen Lösung in Aceton verdünnt und mit 2 Gew.% 4-Methyl-m-phenylendiisocyanat bezogen auf das Polymer vermischt. Diese Lösung wurde auf eine geprimerte 23 µm dicke PET-Folie aufgetragen. Nach Trocknen für 15 Minuten bei 140°C im Trockenschrank betrug der Masseauftrag des Polymers 50 g/m<sup>2</sup>. Zur Überprüfung der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

65

## Beispiel 7

[0135] Es wurde analog Beispiel 8 vorgegangen. Das Polymer aus Beispiel 8 wurde mit 1.5 Gew.% Starburst™ (PA-MAM) Dendrimer Generation 2.0 (20%-ige Lösung in Methanol) umgesetzt, wobei das Dendrimer 16 Aminogruppen enthält und ein  $M_w$  von ca. 3256 g/mol. Diese Lösung wurde auf eine geprimerte 23 µm dicke PET-Folie aufgetragen. Nach Trocknen für 15 Minuten bei 140°C im Trockenschrank betrug der Masseauftrag des Polymers 50 g/m<sup>2</sup>. Zur Überprüfung der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

## Ergebnisse

[0136] In den Beispielen 1 und 2 wurde ein Polymer mit angereicherter Polyacrylsäure in den Endblöcken hergestellt. Die GPC Analyse zeigte, dass nicht sehr viele Einheiten am Ende der Polyacrylatblockes befinden können (nach  $M_n$  = jeweils 1410 g/mol pro Ende). Setzt man nun dieses Polymer um, so kann man in dem erfindungsgemäßen Verfahren die Endblöcke gezielt vernetzen. Im Beispiel 1 wurde thermisch mit Aluminiumchelat vernetzt. Neben Aluminiumchelat lässt sich auch mit multifunktionellen Aminen vernetzen, wobei in diesem Fall die Verknüpfung über ein Ammoniumsalz läuft.

[0137] Nachdem in den Beispielen 1 und 2 die Endgruppen-funktionalisierten Polyacrylate über die Monomierzugabe hergestellt wurden, wurde in den Beispielen 3 und 4 die funktionelle Gruppe über das regelnde Substrat an das Polymer gebunden. Das Polymer aus Beispiel 3 und 4 wurde über einen Hydroxy-funktionalisierten Regler (XVII) hergestellt. Die Kopplung der Hydroxyendgruppen im Polyacrylat verlief dann letztendlich in Beispiel 3 über ein difunktionelles Isocyanat. Zur Vernetzung der Hydroxy-Endgruppe kann aber auch ein difunktionelles Epoxid eingesetzt werden, wobei diese Reaktion bevorzugt über Lewis-Säure Katalyse erfolgt. Daher wurde die Kopplungsreaktion in Beispiel 4 mit Zinkchlorid als Katalysator durchgeführt.

[0138] In Beispiel 5 wurde ein Polyacrylat mittels Trithiocarbonat-Regler hergestellt, das mehrere Aminendgruppen an beiden Polymerkettenenden trägt. Zur Kopplung wurde mit Adipinsäure umgesetzt. In diesem Fall verläuft die Kopplungsreaktion wiederum über eine Säure-Basereaktion.

[0139] In den Beispielen 6 und 7 wurde ein funktionalisierter Regler eingesetzt. Das Trithiocarbonat XX besitzt zwei Carbonsäurefunktionen, die über den Polymerisationsmechanismus in das Polymer in das jeweilige Kettenende eingebaut werden. In Beispiel 6 wurde das entsprechende Polymer mit einem difunktionelle Isocyanat gekoppelt. In Beispiel 7 wurde zur Kopplung ein Dendrimer eingesetzt, dass 16 Aminfunktionen in der Außengruppe trägt. Mit dieser Kopplung lassen sich Sternpolymere aufbauen und auch vernetzen.

[0140] In der folgenden Tabelle werden die klebtechnischen Daten zusammengefasst. Aus der Tabelle geht klar hervor, dass das erfindungsgemäße Verfahren sehr gut dazu geeignet ist, Haftklebmassen herzustellen.

Material	SSZ 23°C, 10N [min]	KK-Stahl [N/cm]
Referenz 1	1	3.2
Beispiel 1	955	4.4
Beispiel 2	585	4.9
Beispiel 3	710	3.9
Beispiel 4	915	3.6
Beispiel 5	785	4.0
Beispiel 6	680	4.2
Beispiel 7	470	4.4

Masseauftrag: 50 g/m<sup>2</sup>

KK: Sofortklebkraft auf Stahl

SSZ: Scherstandzeiten

[0141] Durch die gewählten erfinderischen Vernetzungsverfahren lässt sich im Vergleich zur Referenz die Koohäsion hergestellten Haftklebmassen deutlich steigern.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polymeren, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Komponente (a) und (b) miteinander verknüpft werden, wobei

- Komponente (a) ein Endgruppen-funktionalisiertes Poly(meth)acrylat mit zumindest jeweils einer endständigen funktionellen Gruppe X und einem Molekulargewicht  $M_n$  von 2.000 bis 1.000.000 g/mol ist,
- Komponente (b) ein Verbindung mit zumindest jeweils einer endständigen funktionellen Gruppen Y ist, wobei die funktionellen Gruppen X und die funktionellen Gruppe Y derart gewählt sind, daß sie in der Lage

sind, eine Reaktion miteinander einzugehen und miteinander zu verknüpfen.

iii) durch die Reaktion das Molekulargewicht  $M_n$  der Komponente (a) erhöht wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die difunktionellen Komponenten (a) und (b) linear miteinander verknüpft werden und somit höhermolekulare alternierende Blockcopolymere aus den Komponenten (a) und (b) gebildet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zumindestens einer der Komponenten (a) oder (b) zumindestens trifunktionell ist und somit höhermolekulare vernetzte Polymere aus den Komponenten (a) und (b) gebildet werden.
4. Verfahren nach zumindest einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponenten (a) und/oder (b) auch verzweigte, dendritische oder sternförmige Polymere eingesetzt werden.
5. Verfahren nach zumindest einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten (a) und/oder (b) auch als funktionelle Gruppe X und/oder Y auch mehrere funktionelle Gruppen am jeweiligen Polymer bzw. Molekülende tragen.
6. Verfahren nach zumindest einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Verknüpfungsreaktion zwischen den funktionellen Gruppen X und Y eine Substitutions- bzw. Additionsreaktion durchgeführt wird.
7. Verfahren nach zumindest einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente (a) zu zumindest 50 Gew.% aus Acrylsäure- und/oder Methacrylsäurederivate der allgemeinen Struktur  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}^1)(\text{COOR}^2)$ , wobei  $\text{R}^1 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$  und  $\text{R}^2 = \text{H}$  oder lineare, verzweigte oder ringförmige, gesättigte oder ungesättigte Alkylreste mit 1 bis 30, insbesondere mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt.
8. Verfahren nach zumindest einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (a) Haftklebmassen mit einer statischen Glasübergangstemperatur von geringer  $25^\circ\text{C}$  eingesetzt werden.
9. Verfahren nach zumindest einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten (a) und (b) in Lösung vermischt werden und die Reaktion initiiert wird.
10. Verfahren nach zumindest einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten (a) und (b) in der Schmelze gemischt werden, besonders bevorzugt in einem Extruder oder einem Mischkopf.
11. Verfahren nach zumindest einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten (a) und (b) gemischt und auf ein Trägermaterial aufgebracht werden, wobei auf dem Trägermaterial die Verknüpfungsreaktion durchgeführt wird.
12. Verfahren nach zumindest einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die verknüpften Komponenten (a) und (b) auf einem Trägermaterial sich befinden und mit actinischer Strahlung zusätzlich vernetzt wird.
13. Verfahren nach zumindest einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die hergestellten Polymere für Haftklebebänder eingesetzt werden.
14. Verfahren nach zumindest einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die hergestellten Polymere als Haftklebmassen verwendet werden.
15. Verfahren nach zumindest einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die hergestellten Polymere als Haftklebmassen für ein- und doppelseitige Haftklebebänder verwendet werden.